

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques AMOUROUX

Étude des procédés et des mécanismes de pyrolyse
du méthane dans une torche à plasma d'argon
et dans une décharge lumineuse

Soutenue le 24 Mars

1971 devant la Commission d'Examen

MM. R. COLLONGUES

Président

J. TALBOT

F. COUSSEMANT

L. BADGUERAHANIAN

} Examinateurs

THÈSE

présentée

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques AMOUROUX

Étude des procédés et des mécanismes de pyrolyse
du méthane dans une torche à plasma d'argon
et dans une décharge luminescente

Soutenue le

1971 devant la Commission d'Examen

MM. R. COLLONGUES

Président

J. TALBOT

F. COUSSEMANT

L. BADGUERAHANIAN

} Examineurs

THÈSE

LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

Jacques AMOUREUX



Étude des procédés mécaniques de pyrolyse
du méthane dans une torche à plasma d'argon
et dans une décharge lumineuse

1971 devant la Commission d'examen

MM. R. COLANGE
J. TALBOT
E. COUSSEMENT
J. RADGAIERMAN
Président
Examinateurs :

A mon Maître Jean TALBOT,
Professeur à l'Université,
Directeur-Adjoint de l'E.N.S.C.P.

Hommage de ma profonde et respectueuse gratitude.

A ma femme,

A mes parents,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

Monsieur le Professeur COLLONGUES nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury de Thèse.

Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris a assuré la direction de ce travail.

Nous tenons à exprimer à Notre Maître notre profonde reconnaissance pour l'attention qu'il a constamment portée à nos recherches et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire.

Nous remercions respectueusement Monsieur COUSSEMANT, Professeur à l'Université, pour l'intérêt qu'il nous a témoigné en acceptant de participer à notre Jury de Thèse.

Nos très vifs remerciements vont aussi à Monsieur BADGUERAHANIAN, Sous-Directeur de l'Usine de Chauny (Péchiney Saint Gobain) qui nous a fait bénéficier de sa grande expérience sur les problèmes de calcul des réacteurs.

Enfin, nous sommes heureux de pouvoir remercier tous nos collègues et amis du laboratoire qui eurent à coeur de faciliter notre tâche.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION

1

- CHAPITRE I -

PYROLYSE DU METHANE VERS 4000°K DANS UN PLASMA
INDUCTIF D'ARGON - ET TREMPE DU MELANGE GAZEUX
PAR UN LIT FLUIDE

INTRODUCTION

7

PREMIERE PARTIE.

8

TREMPE D'UN PLASMA PAR LIT FLUIDE.

- I - Dispositif expérimental. 9
- II - Caractéristiques des matériaux choisis
pour le lit fluide. 9
- III - Conditions expérimentales et résultats. 10
 - 1) Conduite des expériences. 10
 - 2) Résultats. 11
 - a . Influence de la granulométrie
des matériaux. 11
 - b . Influence de la nature des
matériaux. 12
 - c . Influence de la hauteur du lit
de particules. 14
- IV - CONCLUSION. 14

DEUXIEME PARTIE.

15

PYROLYSE DU METHANE DANS UN PLASMA D'ARGON.

I	- Etude expérimentale.	
1)	Dispositif expérimental.	15
2)	Influence de différents facteurs sur la pyrolyse du méthane.	16
a .	Influence du débit de méthane.	
b .	Influence de la nature du lit fluide.	17
c .	Influence d'un excès d'hydrogène dans la pyrolyse du méthane.	18
II	- Etude thermodynamique de la pyrolyse du méthane.	19
1)	Etude théorique du système carbone- hydrogène.	19
2)	Diagramme enthalpique de la formation d'acétylène suivant la réaction	20
	$2 \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$	
III	- Rôle des mécanismes radicalaires dans la pyrolyse du méthane.	22

CONCLUSION.

24

- CHAPITRE II -

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA PYROLYSE
DU METHANE DANS UN PLASMA D'ARGON, ET DE LA
TREMPE A L'EAU DES PRODUITS DE LA REACTION.

Domaine de température exploré : 2000 - 2500°K.

INTRODUCTION

25

PREMIERE PARTIE.

ETUDE EXPERIMENTALE.

26

- I - Dispositif expérimental.
- II - Influence de différents facteurs sur la
pyrolyse du méthane:
 - 1) Influence des conditions de trempe. 27
 - 2) Influence du temps de passage. 30
 - 3) Influence de la teneur en hydrogène. 32
 - 4) Influence de la nature de la surface
du réacteur. 33
 - 5) Influence du débit de méthane. 34
- III - CONCLUSION. 34

DEUXIEME PARTIE.ETUDE THEORIQUE DE LA PYROLYSE DU METHANE
ET DE LA TREMPÉ A L'EAU DES PRODUITS DE
LA REACTION.

I	- Etude du réacteur de pyrolyse.	36
	1) Résolution analogique.	
	a . Système physique - Equation cinétiques.	37
	b . Grandeurs machines.	
	c . Equations machines.	39
	d . Schéma analogique.	39
	2) Interprétation des résultats.	39
II	- Etude du processus de trempe.	
	1) Définition de la zone de trempe.	40
	a . Processus de vaporisation de l'eau.	41
	b . Equation cinétique de décomposition de l'acétylène.	42
	c . Bilan matière des produits gazeux.	43
	d . Bilan thermique.	43
	2) Résolution analogique du problème.	45
	a . Rappel des équations.	
	b . Valeurs initiales.	
	c . Schéma analogique.	
	3) Exposés des résultats.	
	a . Détermination de la surface d'échange gaz-eau.	45
	b . Etude du profil de marche du réacteur.	47
	c . Calcul du taux de trempe.	47
	d . Etude systématique de l'influence de la surface d'échange et de la température d'entrée des gaz chauds.	48

- α) Rôle de la surface.
- β) Rôle de la température.

CONCLUSION. 50

- CHAPITRE III -

ETUDE DU PROCEDE DE PYROLYSE DU METHANE SOUS
BASSE PRESSION DANS UNE DECHARGE LUMINESCENTE
EN REGIME ANORMAL.

INTRODUCTION 53

PREMIERE PARTIE.

LES DECHARGES LUMINESCENTES. 54

- I - Définition.
- II - Domaine de travail choisi. 55
 - 1) Les décharges luminescentes anormales.
 - 2) Les décharges de type arc.
- III - Température électronique et température 56
 - moyenne des décharges.
 - 1) Température électronique du gaz.
 - 2) Température moyenne.

DEUXIEME PARTIE.

TRAVAIL EXPERIMENTAL.

I	- Appareillage.	58
	1) Le générateur haute fréquence.	
	2) Le réacteur chimique.	
	3) Le groupe de pompage et les moyens de mesures.	
II	- Principe des manipulations.	59
III	- Influence de différents paramètres sur le rendement de la transformation méthane acétylène.	
	1) Rôle de la puissance induite.	60
	2) Rôle de la pression.	62
	3) Rôle de la paroi de trempe.	62
	4) Rôle de l'hydrogène.	64
IV	- Etude des fractions liquides et solides recueillies.	
	1) Analyse des produits liquides.	65
	2) Analyse des produits solides.	66
	a . Méthodes spectroscopiques.	
	b . Analyse chimique.	
	c . Microscopie électronique.	

TROISIEME PARTIE.

ETUDE THEORIQUE

<u>INTRODUCTION</u>	67
---------------------	----

I	- Etude thermodynamique.	68
II	- Les mécanismes radicalaires.	70

1) Aspect thermique des mécanismes radicalaires.	70
a . Rappel des espèces chimiques possibles.	
b . Evolution de l'équilibre chimique d'un système carbone-hydrogène.	
2) Rôle des électrons dans la décomposition du méthane.	
a . Mécanismes du transfert d'énergie entre un électron et une molécule de gaz.	72
b . Mécanisme radicalaire possible à partir d'une molécule de méthane	73
Rôle de l'hydrogène atomique.	
c . Interprétation des résultats expérimentaux.	75
α) Rôle de la pression et de l'hydrogène.	
β) Influence de la nature de la paroi de trempe.	
III - CONCLUSION.	77

QUATRIEME PARTIE.

<u>CONSOMMATION D'ENERGIE ELECTRIQUE PAR KILOGRAMME D'ACETYLENE.</u>	78
--	----

CINQUIEME PARTIE.

<u>INTERET PRATIQUE DU PROCEDE.</u>	79
-------------------------------------	----

<u>CONCLUSION GENERALE.</u>	81
-----------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Un plasma est un gaz ionisé constitué de particules chargées, ions et électrons, ou neutres, molécules et atomes. Engendré par une décharge électrique, ce milieu ionisé se comporte comme un conducteur (85, 71). Les électrons présents dans les plasmas sont responsables du transfert d'énergie et les collisions inélastiques électrons-molécules provoquent une augmentation de l'énergie par excitation, dissociation ou ionisation (39). Les espèces gazeuses ayant des énergies différentes, la température des électrons est supérieure à celle du gaz (cas des décharges luminescentes) ; lorsque la pression du gaz ou la densité des électrons s'élève, la fréquence des collisions augmente et les températures électronique et gazeuse deviennent identiques (plasma d'arc, torche à plasma). (Tableau 1)(21).

Ainsi définis, ces milieux apparaissent capables d'engendrer des espèces chimiques très réactives (ions, radicaux, atomes) dont la recombinaison produit des espèces chimiques nouvelles. Ces recombinaisons peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles appartiennent à un système homogène ou bien à un système hétérogène.

Dans le premier cas, si l'on considère le milieu chimique gazeux, à l'exclusion des parois, les ions, radicaux et atomes présents vont propager les réactions chimiques induites par les électrons. Leurs associations et les échanges d'énergie entre particules se traduisent par l'apparition d'espèces nouvelles en équilibre thermodynamique,

leur nature et leur concentration variant avec la température du mélange.

Dans le deuxième cas, l'énergie transportée par les ions, atomes ou molécules, est cédée ou perdue sur la paroi du réacteur. On passe donc d'un milieu à haute température à un milieu à basse température, ce qui provoque selon le mode de transfert d'énergie une recombinaison ou une destruction des espèces chimiques présentes. Pour conserver les espèces à formation endothermique, il devient nécessaire de tremper le système chimique. L'opération de trempe s'associe donc obligatoirement à l'étude des systèmes chimiques dans les plasmas.

A partir de cette représentation des plasmas, il est possible d'envisager comme application à la chimie, d'une part les réactions très endothermiques telles que la préparation d'acétylène, d'acide cyanhydrique, de fluorocarbone etc... et d'autre part les réactions chimiques possibles à partir d'espèces instables à la température ordinaire, comme la préparation d'acides aminés, du chlore à partir de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène etc... .

Dans notre travail, nous avons choisi d'étudier le problème industriel de la transformation méthane-acétylène.

Historiquement, cette étude a été entreprise dès 1797 par HENRY et DALTON (27), qui observent une décomposition du méthane en ses éléments par action d'une étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes de platine. En 1860, BUFF et HOFFMANN (22) répètent ces expériences dans des conditions expérimentales différentes, alors que quelques années plus tard BERTHELOT (13, 14, 15) met en évidence la formation d'acétylène par décomposition du méthane dans une décharge électrique. Depuis et surtout après la dernière guerre, la pyrolyse du méthane a fait l'objet de nombreux

travaux, les décharges électriques les plus couramment employées étant les dispositifs à arc, les effluveurs haute fréquence et les dispositifs inductifs (8, 16, 47, 61, 62, 64).

Au début de notre étude, il nous a paru nécessaire de disposer de données thermodynamiques, cinétiques et analytiques ainsi que de résultats antérieurs obtenus par des méthodes fort diverses : chauffage classique, photolyse, plasma d'arc, ondes de chocs etc..., afin d'interpréter et de confronter les résultats expérimentaux obtenus. Le grand nombre de travaux consultés montre également l'intérêt industriel de la pyrolyse du méthane. En effet, le méthane est un produit brut, disponible en quantité importante sur le marché mondial, mais sa stabilité chimique le rend difficilement exploitable pour l'industrie. Par contre, l'acétylène est un produit de base important, qui était obtenu jusqu'à ces dernières années à partir du carbure de calcium. Depuis, des procédés de fabrication directe à partir d'hydrocarbures ont permis sa préparation à haute température : la combustion partielle (BASF)(61, 62), la pyrolyse (WULFF), le traitement à l'arc électrique (procédé HULLS)(43, 80). Néanmoins les rendements en acétylène sont plus ou moins bons et de nombreux phénomènes dont la trempe, paraissent aléatoires et mal expliqués.

Pour réaliser ce travail, nous avons choisi la technique des décharges électriques induites par haute fréquence qui présentent l'avantage d'éliminer les effets de paroi, et, nous avons conçu les dispositifs de trempe nécessaires pour conserver les espèces chimiques formées à haute température.

Pour créer un plasma inductif, on place, à la périphérie d'un tube laboratoire une self inductrice de quelques spires. L'établissement du courant gazeux et l'alimentation de la self en énergie électrique haute fréquence

provoquent l'apparition d'un effluve primaire à haute fréquence à laquelle succède une décharge stable. Le système fonctionne alors comme un transformateur dont la bobine constitue un primaire à spires multiples et le plasma un secondaire à spire unique (75). Il convient de noter que le plasma ainsi créé a des caractéristiques qui dépendent de la pression, de la nature du gaz, et de la puissance induite. Selon le classement proposé, il s'agit de torche à plasma ou de décharges luminescentes (tableau 1).

Les décharges luminescentes apparaissent sous basse pression avec des mélanges gazeux de composition choisie (6). Leurs températures moyennes relativement basses (1000 - 2000°k) les rendent particulièrement bien adaptées aux problèmes posés aux chimistes ; de plus elles n'exigent pas, a priori, d'installations très complexes. Par contre, la trempe des gaz doit être assurée de façon efficace au moyen d'une paroi refroidie.

Les torches à plasma (23, 26, 41, 75), sont créées à la pression atmosphérique dans un tube de quartz parcouru par un gaz facilement ionisable (argon). La flamme a une température moyenne de 8000°k et possède une grande énergie. Ces décharges posent de nombreuses difficultés technologiques ; en effet il n'est pas possible d'introduire le méthane au niveau des spires inductrices par suite de dépôts préjudiciables à la bonne stabilité de l'installation et à la bonne tenue thermique du tube. Il s'ensuit la nécessité de créer des réacteurs chimiques destinés à recevoir la flamme et à assurer un mélangeage convenable plasma-gaz (54, 66). Enfin la trempe pose des problèmes délicats compte tenu de la grande quantité d'énergie à évacuer et de la température élevée du milieu. Aussi avons nous expérimenté d'une part la trempe par lit fluide (76) qui assure des vitesses de trempe élevées et présente l'avantage de permettre le contrôle des réactions secondaires qui ont lieu dans cette phase

opératoire ; d'autre part nous avons repris le procédé de trempe à l'eau, très utilisé industriellement mais qui provoque une combustion de l'acétylène dans certaines conditions d'emploi.

Pour étudier la pyrolyse du méthane, nous avons choisi de travailler dans différents domaines de température. En effet, au cours de travaux antérieurs, les diagrammes d'équilibre C-H établis ont permis de prévoir la concentration et le domaine d'existence des radicaux carbonés tels que C, CH, C₂H, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ etc... (7, 9, 33, 55, 65). A partir de ces diagrammes, et selon le choix des espèces utilisées pour les établir, les mécanismes de pyrolyse du méthane diffèrent selon la température choisie. Considérons le diagramme établi par PLOOSTER-REED (74) et MONDAIN-MONVAL (65), pour les trois domaines de travail définis (figure 1): 3000° - 4000°k, 2000° - 2500°k et 1000° - 2000°k, les espèces présentes sont d'autant plus pauvres en hydrogène que la température s'élève. Les mécanismes radicalaires responsables de la transformation seront distincts dans les trois cas.

Les premières manipulations ont été effectuées vers 3000° - 4000°k avec une torche à plasma trempée par un lit fluide (2). L'efficacité de cette technique et les résultats obtenus font l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à l'étude réalisée vers 2000° - 2500°k avec une torche à plasma (3, 5). La trempe à l'eau a été utilisée (dans ce domaine de température) et son influence sur le taux d'acétylène produit fait l'objet d'une étude expérimentale et théorique.

Le troisième chapitre correspond au travail mené à basse température (1000° - 2000°k) par l'emploi des décharges lumineuses (1, 4). Les conditions opératoires permettent de faire varier pression, température et composition

du gaz ; leurs conséquences sur le rendement en acétylène sont mesurées et justifiées par l'étude théorique.

Dans ces différents chapitres nous nous efforcerons de mettre en évidence l'importance de la température et du moyen de chauffage employé sur le taux de pyrolyse du méthane. En outre, il sera possible de justifier le rôle de l'hydrogène pour chacun de ces modes opératoires. Considéré anciennement comme un inhibiteur de ces réactions chimiques, il lui correspond en fait un rôle fort complexe dont la justification n'est possible que par l'examen des mécanismes radicalaires responsables des trois étapes de la réaction : amorçage, propagation et trempe ou fin de chaîne.

Une étude particulière est consacrée aux dispositifs de trempe afin de démontrer leur rôle et leur efficacité (5) ; les calculs théoriques réalisés dans le cas de la trempe à l'eau visent à optimiser les conditions d'emploi de cette technique.

Enfin, une comparaison générale de ces trois modes opératoires et des résultats obtenus est complétée par une étude économique visant à déterminer la consommation d'énergie par kilogramme d'acétylène et à la comparer aux autres modes employés.

Pression Torr	Basse (1 - 10)	Moyenne (10-100)	Pression Atmosphérique (100 - 1000)	Haute 1000
Type de décharge	décharge froide	décharges lumineuses anormales	décharges lumineuses anormales	Arc-Torche HF
Réaction		Polymérisation	Cracking	
Nature des effets		Activation par les électrons	Activation par les électrons + effets thermique	Effet thermique
Mécanisme		ions		Radicaux
Courant	uA - mA		10 mA - 1 A	1A - 1000A
Potentiel	500 - 40.000 V		500 - 4000 V	5-40 V ou 1000-4000 V HF
Température	100°C		100°C - 1700°C	1000 à 10 000°C

TABLEAU 1 - Cas des décharges électriques dans les hydrocarbures.
(d'après J.D. BROOKS, W.R. HESP et D. RIGBY (21)).

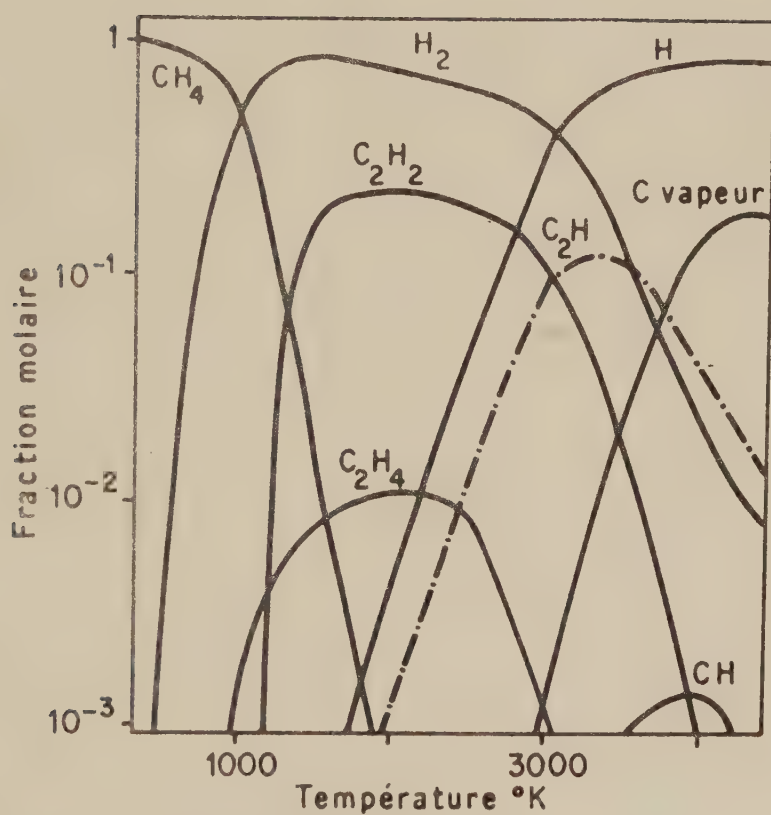


FIG. 1 — Diagramme du système $C + 4H$ en équilibre compte tenu de C_2H ($P = 0,1$ atm.). D'après Plooster, Reed et Mondain-Monval.

- CHAPITRE I -

PYROLYSE DU METHANE VERS 4000°k, DANS UN PLASMA
INDUCTIF D'ARGON - ET TREMPÉ DU MELANGE GAZEUX
PAR UN LIT FLUIDE

INTRODUCTION

Les méthodes classiques d'étude des réactions endothermiques emploient des réacteurs chauffés par la paroi(35); en conséquence, et surtout s'il s'agit d'un milieu gazeux, la paroi joue un rôle catalytique plus ou moins important. Par contre, le chauffage haute fréquence par induction, permet d'introduire in situ l'énergie nécessaire à l'évolution du milieu ; la paroi ne possède alors qu'un rôle de frontière entre le milieu chimique et l'environnement extérieur. Les plasmas ainsi engendrés auront donc une pureté définie par les caractéristiques des mélanges gazeux choisis, aucune pollution par les électrodes n'étant possible.

Dans ce premier chapitre la pyrolyse du méthane est effectué vers 3000° à 4000°k à l'aide d'une torche à plasma d'argon(2). Dans ce domaine de température, nous mettons en évidence d'une part les mécanismes de formation de l'acétylène à partir des radicaux carbonés pauvres en hydrogène, et d'autre part, la nécessité d'une trempe efficace pour conserver les espèces formées. Comme dispositif de trempe, nous avons employé le lit fluide qui élimine un grand nombre des réactions secondaires, en particulier les phénomènes de combustion dus à la trempe à l'eau. La technique de fluidisation (76) consiste à maintenir en pseudo-suspension par le plasma, un lit de particules de taille et de densité convenables. Elle présente

pour avantages essentiels, d'une part un choix du matériau au contact du gaz (ce qui permet essentiellement d'orienter ou d'inhiber les réactions secondaires ayant lieu au cours de la trempe) d'autre part, un transfert de chaleur important, quelle que soit la température des gaz à l'entrée. Enfin, elle constitue une solution originale à la trempe d'une réaction chimique.

Cependant, l'absence de données sur la trempe des plasmas par un lit fluide nous conduit, dans la première partie de ce chapitre, à étudier de façon systématique l'efficacité de la méthode employée.

Dans la deuxième partie, nous appliquons les résultats obtenus à la trempe des produits de pyrolyse du méthane; en particulier, nous montrons les interactions gaz-paroi au moment de la trempe. Pour justifier les rendements et les phénomènes observés, nous avons calculé les bilans énergétiques afin de les comparer à ceux obtenus par le calcul théorique. Enfin nous établissons les étapes des mécanismes radicalaires de la transformation $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_2$.

PREMIERE PARTIE.

TREMPE D'UN PLASMA PAR LIT FLUIDE.

La trempe d'un plasma par lit fluide a été peu étudiée, et à notre connaissance, seuls GOLDBERGER et OXLEY(44) l'ont expérimentée dans le cas des plasmas d'arc. Cette technique, qui consiste à fluidiser un lit de particules par le plasma d'argon lui-même, comporte l'avantage d'assurer un transfert de chaleur gaz-particules très efficace, par suite du mouvement permanent des particules en pseudo-suspension (29). Les paramètres responsables de l'échange de chaleur sont la taille des particules, leur nature, leur surface, etc... . Ils seront étudiés de façon systématique et dans

tous les cas, nous mesurerons la température du lit fluide et nous calculerons l'efficacité de la trempe.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Il comprend deux parties : d'une part le générateur de plasma, et d'autre part l'appareil de fluidisation constitué par l'enceinte de cuivre représentée figure 2.

Le plasma d'argon injecté verticalement de bas en haut à l'intérieur du lit de particules, entretient seul la fluidisation.

Le générateur de plasma est composé d'un tube de quartz de 30mm de diamètre dont la base est sertie dans un cylindre d'alliage léger qui permet l'alimentation en argon. Les quatre spires inductrices sont situées à une dizaine de millimètres du bord supérieur du tube de quartz. L'amorçage du plasma est réalisé à l'aide d'une tige de laiton mobile, disposée suivant l'axe du tube de quartz. Le plasma ainsi créé est envoyé à la base du lit fluide et réparti par l'intermédiaire d'une grille de cuivre de 2mm d'épaisseur, percée de trous de 8/10 de millimètre. Le lit est maintenu dans une enceinte de 70mm de diamètre dont les doubles parois sont refroidies à l'eau, ce qui permet la mesure des échanges de chaleur.

II - CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX CHOISIS POUR LE LIT FLUIDE.

Nous avons tout d'abord étudié et comparé, dans une maquette en verre, le comportement de différentes poudres : zircone stabilisée, graphite et silice (sable de Fontainebleau). C'est la stabilité à haute température de ces différents corps qui nous a conduit à les utiliser pour la trempe du plasma. Le tableau 2 indique leurs principales caractéristiques.

III - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS.

1) Conduite des expériences :

Le débit d'argon nécessaire pour entretenir un plasma stable est de 23,5 litres/minute, et le lit se trouve en état de fluidisation avant même que le plasma soit créé. Ainsi, tous les phénomènes gênants tels que le pistonnage, l'entraînement pneumatique ou une mauvaise homogénéité par suite de l'obstruction partielle de la grille, peuvent être évités. Le plasma est alors amorcé et sa puissance calorifique réglée à partir du générateur haute fréquence.

Pour réaliser des conditions expérimentales aussi reproductibles que possible, nous avons choisi de mesurer, au cours de chaque essai, la puissance disponible du plasma et sa température moyenne. Nous précisons à ce sujet que la température du plasma, c'est-à-dire de l'argon ionisé, est très différente de celle de la gaine gazeuse périphérique, non ionisée. Nous supposons que les gaz se mélangent à l'entrée du réacteur, et nous parlerons de température moyenne du mélange gazeux. Ainsi, si nous considérons que le dispositif de fluidisation fonctionne comme un calorimètre parfait, nous pouvons mesurer la quantité de chaleur disponible dans la torche du plasma. La température moyenne du gaz entrant dans l'enceinte de travail (réacteur) est alors calculée par le rapport de la quantité de chaleur recueillie dans l'eau de refroidissement, à la capacité calorifique de l'argon utilisé.

D'autre part, pour chaque expérience, la carte des températures du lit fluide a été établie en utilisant un faisceau de 7 thermocouples chromel-alumel disposés suivant un diamètre de l'enceinte. Enfin, nous avons déterminé la vitesse de trempe à la façon de GOLDBERGER et OXLEY (44), en calculant la variation de température du gaz par unité de temps, soit $\frac{\Delta\theta}{\tau}$.

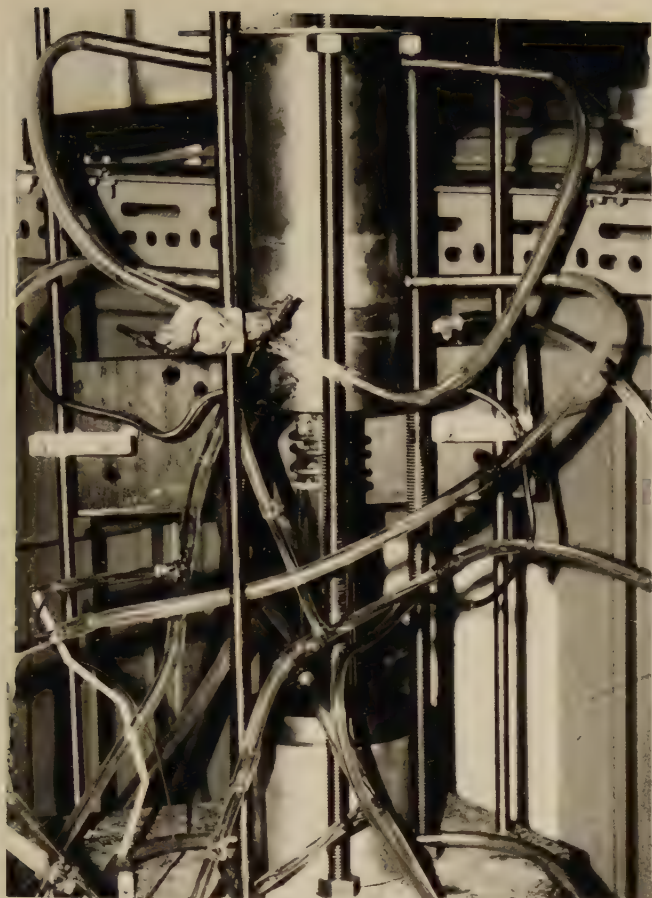


Fig. 2-
Dispositif de trempe par lit fluide

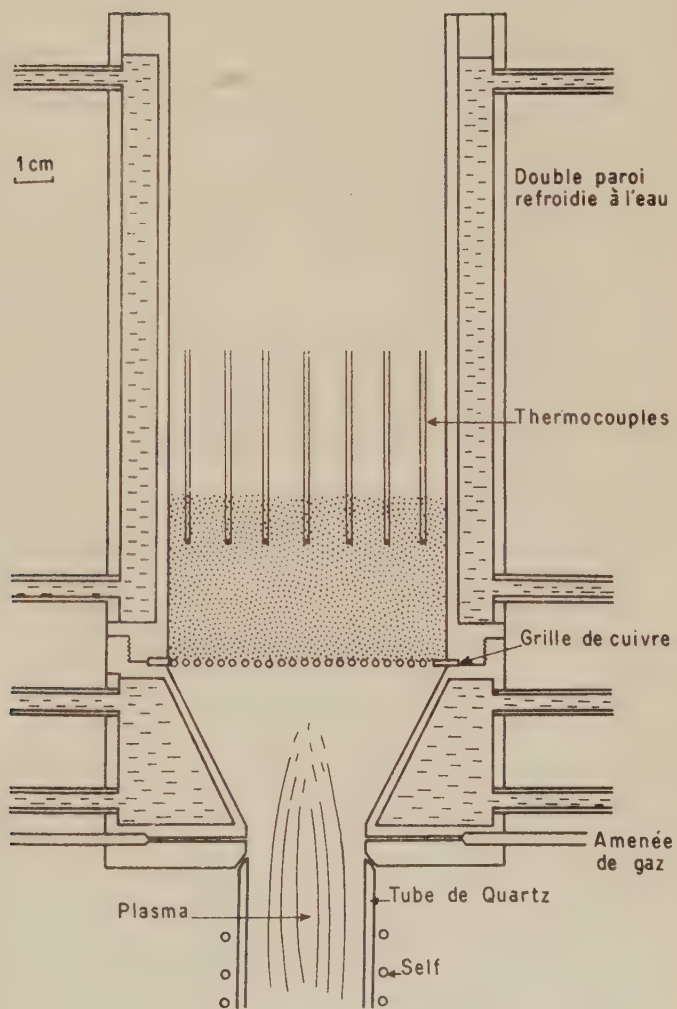


TABLEAU 2

	Zircone			Graphite	Silice
Point de fusion	2 550° C			3 500° C	1 650° C
Densité (mesurée)	5,49			2,2	2,6
Diamètre moyen (μ) des particules tamisées . . .	127	180	254	254	254
Débit critique d'argon en g/cm ² /sec (valeur mesurée).	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$
Fraction de vide e_c à l'état préfluidisé (valeur calculée)	0,51	0,53	0,55	0,46	0,42

. Fraction de vide à l'état préfluidisé : c'est la fraction de vide d'un lit de particules au repos ayant, au préalable, été fluidisé.

. Le débit critique d'argon : c'est le débit minimal pour lequel le lit de particules est fluidisé.

$\Delta \theta$ est la variation de température du gaz entre sa sortie du tube de quartz et sa sortie du lit fluide.

Le temps de séjour des gaz (τ) dans le réacteur est le quotient de la longueur du réacteur par la moyenne logarithmique des vitesses du gaz entre l'entrée et la sortie du réacteur.

2) Résultats :

Nous avons cherché à déterminer l'importance des paramètres suivants : granulométrie du matériau, nature et hauteur du lit de particules. Nous tenterons de justifier les conclusions auxquelles nous sommes arrivé .

a . Influence de la granulométrie des matériaux :

Ces expériences ont été faites avec un lit de zircone de 30mm de hauteur. Nous avons fait varier la puissance du plasma afin de rendre compte des possibilités de cette technique. Les résultats sont indiqués dans les tableaux 3 et 4.

Nous observons que la température du lit varie peu avec la taille des particules et la puissance du plasma. Le taux de trempe montre l'efficacité du dispositif pour figer éventuellement une réaction chimique ; d'autre part, la température du lit est particulièrement homogène sur toute sa section. Ces résultats pourraient sembler en contradiction avec ceux de GOLDBERGER et OXLEY (44) qui ont montré la présence d'écarts de température importants à proximité de la grille. En fait, leur dispositif expérimental se compose d'un plasma d'arc de faible section, engendré à 15mm de la grille, la fluidisation étant maintenue homogène par l'admission d'un gaz secondaire à la périphérie. Il en résulte que la température est très élevée dans la région axiale du lit. Par contre, au cours de nos expériences, le

TABLEAU 3

Puissance disponible dans le plasma (valeur mesurée) (cal/sec)	Nature du matériau	Température moyenne du plasma (°C)	Température du lit fluide (°C) valeur mesurée à 1 cm de la grille	Vitesse de trempe (°K/sec)
550	ZrO ₂ 105-149 μ P = 310 g h = 30 mm	6 300	233	0,32.10 ⁶
570		6 500	225	0,34.10 ⁶
668		7 600	250	0,45.10 ⁶
715		8 200	220	0,52.10 ⁶
530	ZrO ₂ 149-210 μ P = 310 g h = 30 mm	6 100	232	0,30.10 ⁶
610		6 990	233	0,38.10 ⁶
635		7 300	233	0,42.10 ⁶
580	ZrO ₂ 210-297 μ P = 310 g h = 30 mm (lit peu homogène)	6 600	225	0,37.10 ⁶

TABLEAU 4

SiO₂ 210-217 μ
h = 30 mn P = 33 300 cal/mn

202 219 225 225 227 227 228	4
219 221 232 232 232 232 227	3
224 224 232 232 234 233 228	2
229 228 232 232 233 232 229	1
232 234 234 234 237 241 234	0

ZrO₂ 149-210 μ
h = 30 mn P = 36 500 cal/mn

224 224 222 227 225	4
222 237 228 227 230 229 237	3
228 232 232 231 234 233 229	2
230 233 243 235 233 233 229	1
241 230 247 246 244 246	0

C. graphite 210-197 μ
h = 30 mn p = 36 900 cal/mn

252 251 254 207 254 253 251	4
252 249 252 199 249 252 254	3
347 244 247 197 247 247 247	2
259 254 271 214 264 271 261	1
	0

Hors du lit

grille

ZrO₂ 105-149 μ
h = 30 mn P = 33 000 cal/mn

5	217 217 219 218 223 228 210
4	228 228 228 222 224 223 214
3	234 235 235 233 234 232 237
2	235 235 234 232 233 233 232
1	230 234 233 223 233 233 233
0	274 249 254 254 257 257

hors du lit

grille

plasma haute fréquence créé à 5cm de la grille, arrive au niveau du lit fluide après avoir traversé une section intermédiaire, cônica, d'angle 70°, permettant une bonne fluidisation. La répartition est donc plus régulière, et la température du lit homogène sur toute la section.

b . Influence de la nature des matériaux :

Il s'agissait de mettre en évidence l'aptitude au transfert de chaleur des trois matériaux choisis. Pour chaque étude, la surface d'échange et le coefficient de transfert du lit ont été calculés en supposant sphériques les particules employées.

Cette simplification conduit à étudier le cas le plus défavorable pour les phénomènes de transfert de chaleur. En effet, de toutes les formes géométriques, la sphère est le volume le plus grand ayant la surface la plus petite.

La surface d'échange peut être calculée de la façon suivante :

$\pi \cdot d^2$: surface d'une particule sphérique

$\pi d^3/6$: volume de la même particule

la surface totale est donc :

$$S = \frac{V}{\pi d^3/6} \times \pi d^2$$

ou
$$S = V \times \frac{6}{d}$$

avec $V = h' (1-e) A$

ou $V =$ volume des particules ;

$A =$ section du lit ;

$h' =$ hauteur du lit fluide ;

$e =$ fraction de vide ;

$d =$ diamètre de la particule.

Le coefficient de transfert de chaleur a été défini par DOW et JAKOB (32) suivant la formule :

$$\frac{hD}{k} = 0,55 \left(\frac{D}{L} \right)^{0,65} \left(\frac{D}{\alpha} \right)^{0,17} \left(\frac{(1-e) \rho_s c_s}{e \rho_p c_p} \right)^{0,25} \left(\frac{DG}{\mu A} \right)^{0,80}$$

- h = coefficient de transfert de chaleur ;
- k = conductivité thermique du gaz ;
- d = diamètre des particules ;
- D = diamètre du tube ;
- L = profondeur du lit choisi pour l'état préfluidisé ;
- e = fraction de vide ;
- ρ_s = densité du solide ;
- ρ_p = densité du gaz ;
- c_s = chaleur spécifique du solide ;
- c_p = chaleur spécifique du gaz à pression constante ;
- μ = viscosité dynamique du gaz ;
- G = débit massique du gaz ;
- A = section du lit.

L'étude a été réalisée pour des lits de particules préfluidisés de 30mm de haut et pour des puissances énergétiques variables du plasma. Les résultats calculés ont été résumés dans le tableau 5 et les mesures sur le graphique 3.

Pour des particules de diamètre moyen identique, la silice apparaît comme le matériau ayant le plus grand coefficient de transfert de chaleur (soit 1,1 fois celui de la zircone et 1,2 fois celui du graphite) et la plus grande surface d'échange. D'autre part, les courbes concernant la variation de température du lit de particules, en fonction de la puissance du plasma, diffèrent peu suivant la nature du matériau utilisé : la courbe expérimentale de la zircone et de la silice sont confondues, par contre celle du graphite a une pente 1,2 fois supérieure à la précédente ; ce

TABLEAU 5

Nature du lit fluide	Granulo- métrie μ	Surface d'échange pour un même volume (m ²)	Coefficient de transfert de chaleur en kcal/m ² . h. °C
Zircone	127	2,56	4 450
	180	1,81	4 220
	254	1,28	3 970
Carbone	254	1,22	3 650
Silice (sable de Fontainebleau)	254	1,59	4 320

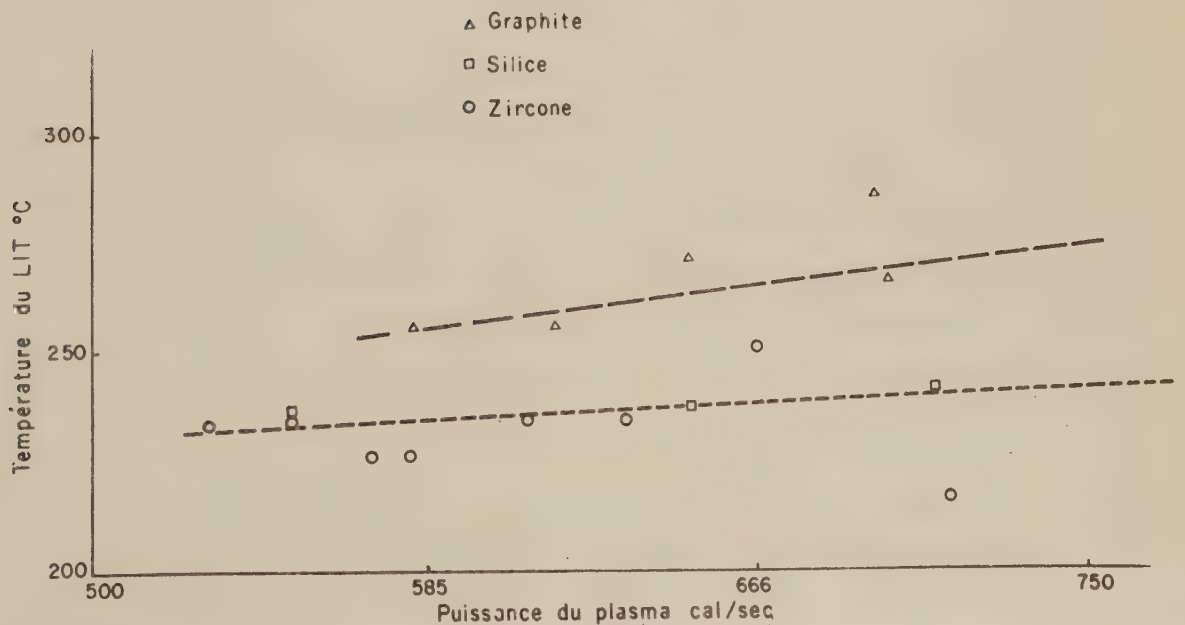


FIG. 3. — Variation de la température du lit en fonction de la puissance du plasma

rapport est à peu près égal à celui des coefficient de transfert de chaleur de ces matériaux.

En conclusion, pour une dimension donnée de particules, la nature du matériau intervient peu dans la qualité des transferts de chaleur d'un lit fluide.

c . Influence de la hauteur du lit de particules:

L'étude de ce troisième paramètre a été conduite avec de la silice (sable de Fontainebleau), la puissance du plasma étant maintenue constante pour toutes les expériences aux environs de 558 cal/seconde. Le tableau 6 résume les résultats obtenus.

La température du lit fluide est donc très affectée par la variation de la surface d'échange, cependant elle tend vers une valeur limite (figure 4) lorsque la hauteur du lit dépasse 5cm c'est-à-dire lorsque la surface d'échange dépasse $2,5 \text{ m}^2$. On peut donc attribuer l'uniformité de température du lit à sa grande surface d'échange, qui dans le cas d'un lit de 2 m^2 est 50 fois supérieure à celle de l'enceinte vide.

IV - CONCLUSION.

La trempe du plasma par ce dispositif de lit fluide permet un refroidissement uniforme et rapide de l'ensemble de la masse de gaz. La vitesse de trempe obtenue, $0,4 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{K}/\text{seconde}$, reste inférieure à celle mesurée par GOLDBERGER et OXLEY (44), $50 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{K}/\text{seconde}$; par contre la température du lit est homogène sur toute la section et il n'est pas nécessaire d'utiliser de gaz secondaire pour entretenir la fluidisation.

La durée de nos essais a atteint couramment 20 minutes sans qu'il soit possible de noter une altération de

TABLEAU 6

Silice (sable de Fontainebleau) 254 μ .

Hauteur en cm du lit au repos	Puissance du plasma en cal/seconde	Température du lit en °C	Vitesse de trempe en °K/seconde	h en kcal/m ² . heure. °C	Surface en m ²
1	548	360	0,33 10 ⁺⁸	9 150	0,53
2	570	298	0,34 10 ⁺⁸	5 720	1,06
3	555	221	0,33 10 ⁺⁸	4 320	1,59
4	548	198	0,32 10 ⁺⁸	3 560	2,12
5	548	182	0,32 10 ⁺⁸	3 070	2,65
6	556	180	0,34 10 ⁺⁸	2 720	3,18
7	567	162	0,33 10 ⁺⁸	2 440	3,71
8	565	157	0,33 10 ⁺⁸	2 240	4,24

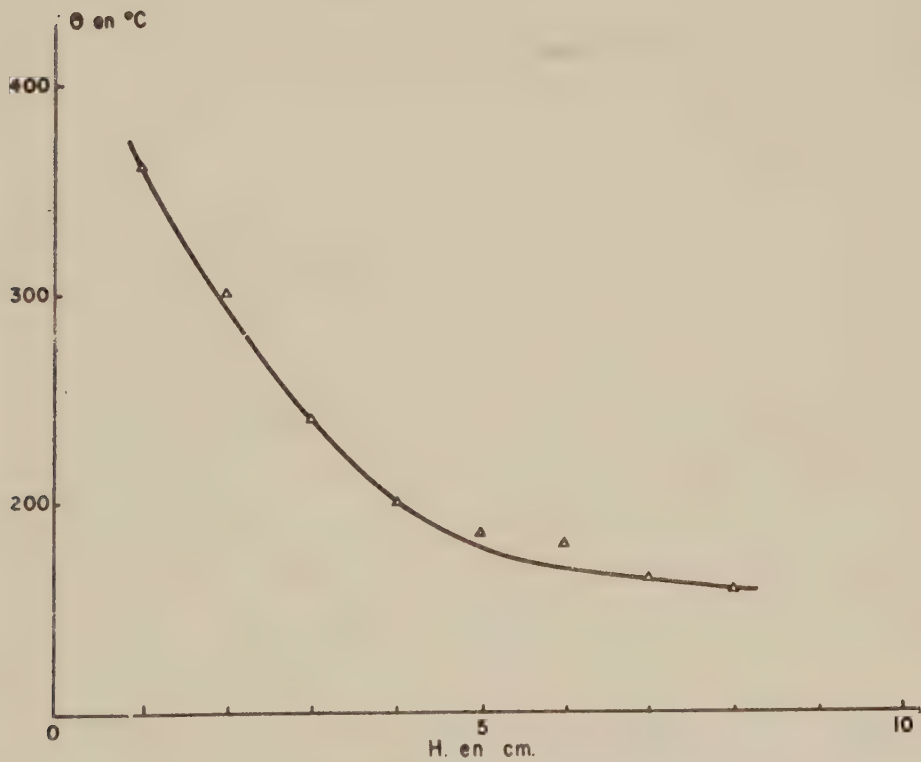


FIG. 4 . — Variation de la température du lit en fonction de sa hauteur.

l'appareillage ou une fusion des matériaux du lit. Par contre une expérience sans lit fluide pendant une minute a montré le risque de fusion de la grille, et des températures supérieures à 700°C ont été enregistrées au-dessus de la grille.

DEUXIEME PARTIE.

PYROLYSE DU METHANE DANS UN PLASMA D'ARGON

La dégradation thermique du méthane met en jeu un grand nombre de paramètres qui conditionnent les réactions chimiques aboutissant par étapes successives au système carbone-hydrogène. L'obtention d'acétylène en forte concentration nécessite le contrôle des principaux facteurs responsables de l'apparition et de la disparition de ce constituant. Les essais que nous avons entrepris ont pour but de rechercher les conditions les plus favorables à l'obtention d'acétylène.

I - ETUDE EXPERIMENTALE.

1) Dispositif expérimental :

Les expériences ont été effectuées avec l'appareillage décrit dans la première partie : le cône d'amenée des gaz à la grille joue le rôle de réacteur et le lit fluide trempe le mélange réactionnel. Pour l'ensemble des expériences, le lit fluide a une hauteur de 4cm quelle que soit la substance fluidisée.

Chaque essai débute par l'amorçage du plasma ; le méthane est alors introduit à la base de l'enceinte de cuivre où il se mélange avec le plasma d'argon, et le lit fluide trempe le mélange à une température voisine de 200°C.

La composition du mélange gazeux avant et après passage dans le réacteur est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est un chromatographe à catharomètre équipé de deux colonnes disposées en parallèle et parcourues par un courant d'argon (12,60).

Le tamis moléculaire 13X remplit la première colonne et permet la séparation à la température ambiante des molécules suivantes : H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO .

Le silicagel remplit la deuxième colonne, chauffée à $95^\circ C$, il sépare l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

Chaque manipulation est précédée d'un dosage de référence, afin de pouvoir doser quantitativement : H_2 , CH_4 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 . La précision de ces dosages n'excède pas 1%, compte tenu des erreurs de prélèvement de l'échantillon gazeux.

2) Influence de différents facteurs sur la pyrolyse du méthane :

Les paramètres les plus importants de la pyrolyse du méthane sont les caractéristiques du plasma utilisé, le débit du méthane, les conditions d'introduction d'un gaz secondaire et la technique de trempe. Afin de simplifier cette étude, la puissance calorifique des plasmas a été fixée pour tous les essais, et le débit d'argon maintenu à 23,5 litres/minute. Nous étudierons successivement l'influence du débit de méthane, de la nature du lit fluide et le rôle de l'hydrogène sur la réaction de dégradation du méthane.

a . Influence du débit de méthane :

L'expérience a été réalisée avec un lit de particules de silice (sable de Fontainebleau) de diamètre moyen 250μ . La température du lit, c'est-à-dire des gaz refroidis,

est d'environ 190°C pour une puissance disponible dans le plasma de 560 cal/seconde. Le temps de passage dans le réacteur est pratiquement le même, pour un débit de méthane variant entre 1 et 8 litres/minute, et voisin de 25 milli-secondes. Les résultats sont donnés par les graphes des figures 5 et 6.

Nous pouvons conclure que la concentration en acétylène diminue lorsque la température moyenne du mélange s'abaisse, c'est-à-dire lorsque l'enthalpie disponible par mole de méthane diminue. Les rendements en acétylène ne dépassent pas 50 p.100, ce qui est en assez bon accord avec les résultats d'ANDERSON (6), dont les conditions d'expériences étaient pourtant très différentes. En reprenant les mêmes essais avec un lit de particules de carbone (tableau 7) il est possible, en plus, d'observer simultanément la disparition d'une fraction de l'hydrogène formé et l'apparition de noir de carbone. Ce phénomène, déjà observé par KRAMER et HAPPEL (48), semble trouver une explication dans un processus d'adsorption de l'hydrogène par le carbone. Une confirmation de cette hypothèse apparaîtra lors de l'exposé du mécanisme radicalaire de cette réaction que nous développerons plus loin.

b . Influence de la nature du lit fluide :

L'étude précédente a été reprise avec un lit de carbone de granulométrie 250 μ , dont la température atteint 230°C, pour une puissance disponible dans le plasma de 542 cal/seconde. Le temps de passage des gaz est de 25 milli-secondes, c'est-à-dire le même que pour les essais effectués avec la silice. Les résultats sont exposés dans le tableau 7 et les courbes (7, 8 et 9).

Les rendements en acétylène sont en moyenne supérieurs à ceux obtenus lors de la trempe par lit de silice. Il est possible d'expliquer ce phénomène en considérant que

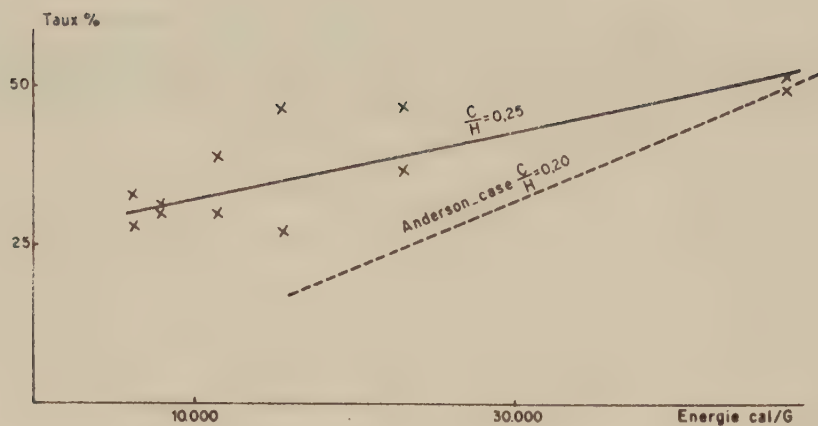


FIG. 5. — Taux d'acétylène formé en fonction de l'énergie disponible dans le plasma par gramme de méthane.

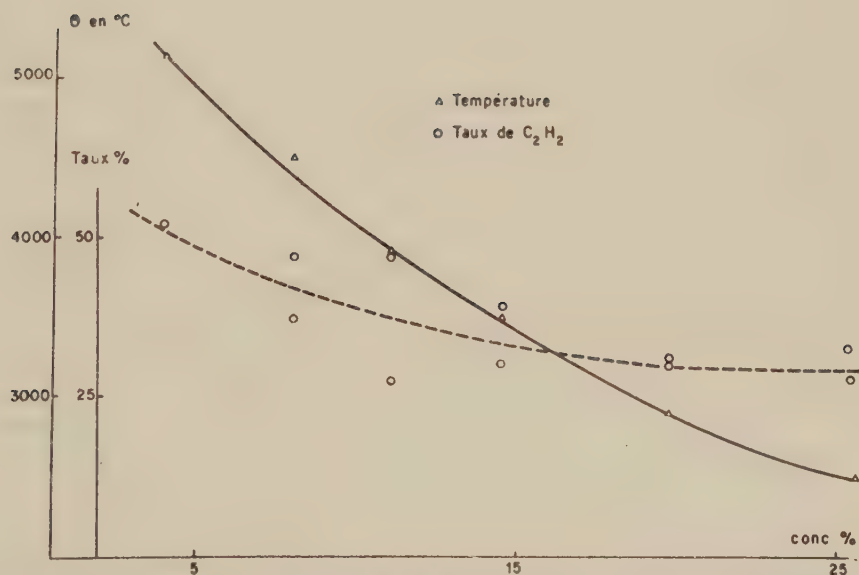


FIG. 6. — Rendement en acétylène et variation de la température du milieu en fonction de la concentration du méthane dans l'argon (lit de silice).

TABLEAU 7
Réaction de pyrolyse du méthane.

Débit CH ₄ (litre/mn)	Energie disponible (cal/g CH ₄)	Energie consommée (cal/mn)	Température moyenne (°K)	Concen- tration CH ₄ dans l'argon	p. 100 CH ₄ restant en fin d'expérience	p. 100 CH ₄ transformé en C ₂ H ₂	p. 100 CH ₄ converti en noir de carbone	Hydrogène formé (litre/mn)	Hydrogène récupéré (litre/mn)	Hydrogène adsorbé (litre/mn)
1	45 000	900	5 000	4,5	1	44	55	1,7	0,6	1,1
1		1 000			1	38	61	1,7	0,6	1,1
2	22 500	3 700	4 300	7,8	7	38	55	3,3	0,9	2,4
2		4 200			7,5	51	41,5	3,1	1,6	1,5
3	15 000	5 600	3 850	11,3	16	42	44	4,5	2,3	2,2
3		6 800			4,5	52	43,5	4,9	2,6	2,3
5	9 000	7 900	3 100	17,5	47	38	15	4,3	4	0
5		7 300			45	43	12	4,5	3,8	0,7
7	6 450	8 600	2 600	22,9	49	28	28	6,9	4,2	2,7
7		7 600			26	39	35	9	4,9	4

Trempe par un lit de graphite ($t = 230^{\circ}\text{C}$) de hauteur 4 cm et de granulométrie 254 μ .
Puissance du plasma 32 500 cal/minute soit 542 cal/seconde.
Débit d'argon 23,5 litres/minute.

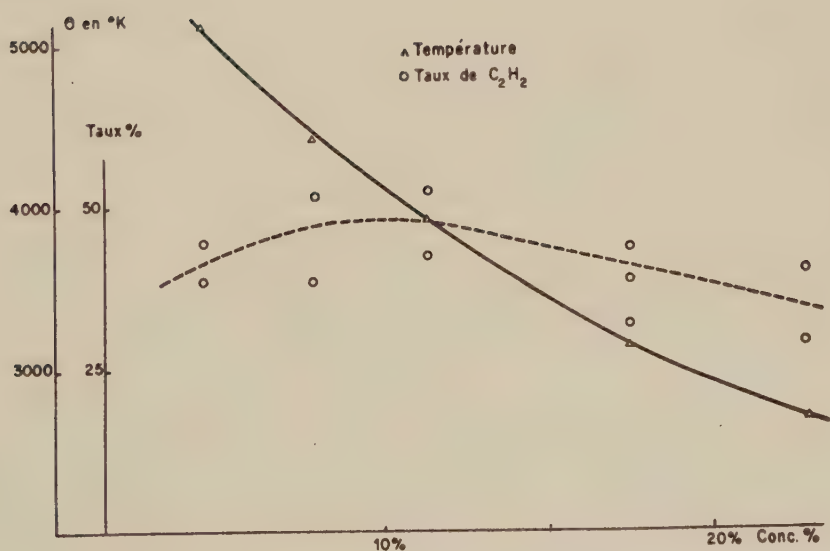


FIG. 7. — Rendement en acétylène et variation de la température du milieu en fonction de la concentration du méthane dans l'argon (lit de graphite).

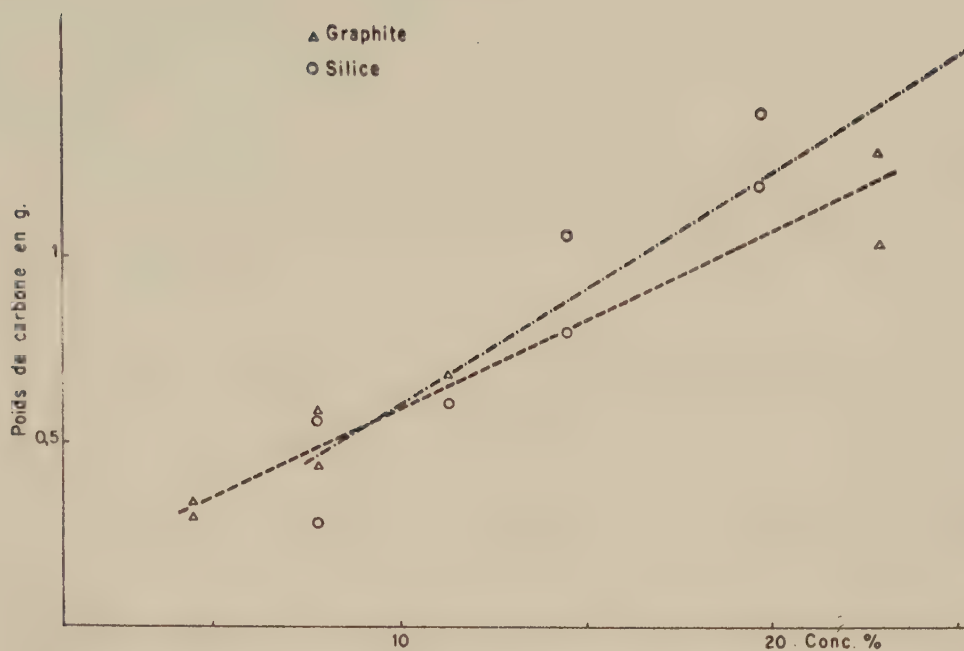
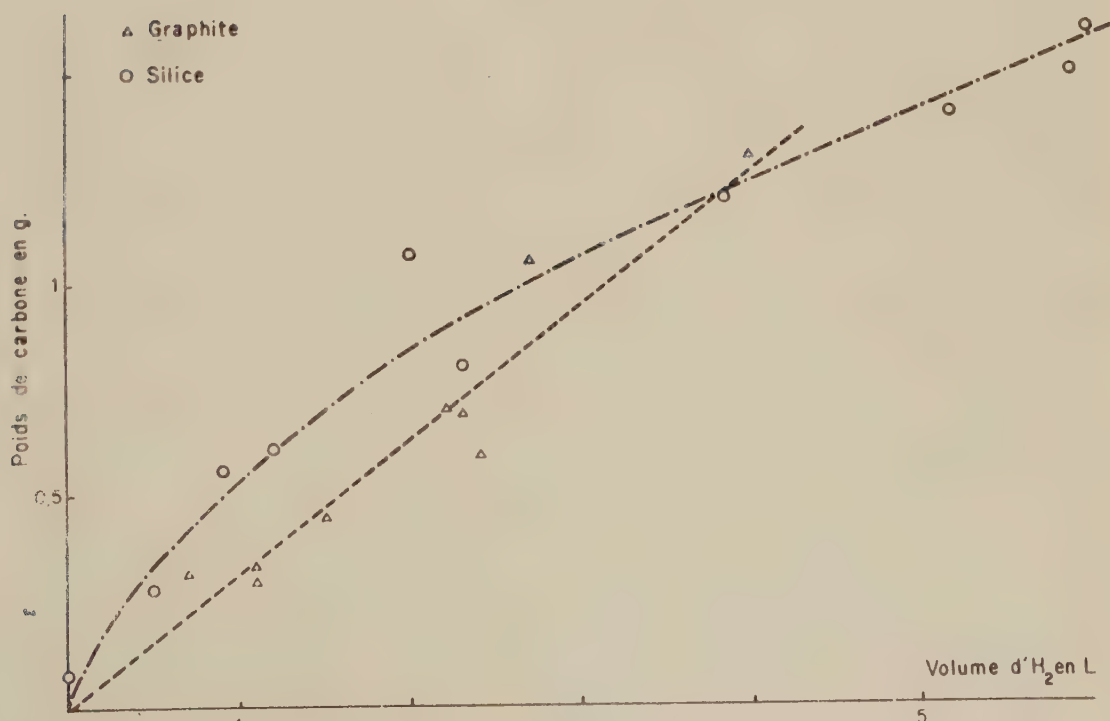


FIG. 8. — Poids de carbone formé en fonction de la concentration de méthane dans l'argon.



la tension de vapeur des particules de carbone au contact du plasma inhibe la formation de noir de carbone, suivant la loi de LE CHATELIER, ce qui favorise la conversion méthane-acétylène.

D'autre part, comme dans les expériences précédentes, le déficit en hydrogène semble être accentué par la nature même du lit fluide.

c . Influence d'un excès d'hydrogène dans la pyrolyse du méthane :

Nous avons repris les expériences précédentes en introduisant des concentrations croissantes d'hydrogène dans un mélange argon-méthane de composition constante. La puissance du plasma est de 534 cal/seconde, et sa trempe est toujours effectuée par un lit de graphite. Le tableau 8 et le graphe 10 rendent compte des résultats obtenus.

Les rendements en acétylène, exprimés en fonction du rapport C/H (courbe 10), montrent nettement l'amélioration de la transformation méthane-acétylène lorsque le taux d'hydrogène augmente. Ce phénomène peut d'ailleurs être confirmé par l'examen des travaux de HAPPEL et KRAMER (48), dont les résultats ont été reportés sur la courbe 10. Ainsi l'augmentation de la concentration en hydrogène inhiberait les réactions qui permettent la formation du noir de carbone. Cependant, le bilan en hydrogène étant toujours déficitaire, il nous a paru nécessaire de vérifier quelques particularités de ce phénomène. Aussi, nous avons tenté l'expérience qui consiste à envoyer de l'hydrogène pur dans un plasma d'argon, et à tremper le mélange par un lit de particules de graphite. Au cours de cet essai, le déficit en hydrogène était analogue à celui obtenu pour un mélange méthane-hydrogène, mais l'analyse a montré la présence de faibles traces d'acétylène dans l'argon sortant. De plus,

TABLEAU 8. — Réaction de pyrolyse du méthane.

Débit H_2 (litre/mn)	Rapport C/H	Énergie consommée (cal/mn)	Température moyenne (°K)	p. 100 CH_4 restant en fin d'expérience	p. 100 CH_4 transformé en C_2H_2	p. 100 CH_4 convertit en noir de carbone
1,5	0,2	7 700	3 500	10	81,5	8
1,5		5 500		11,7	65,5	23
2		6 700		17	60	23
2	0,187	7 600	3 400	32	49	19
3		6 700		13	73	14
3	0,17	6 100	3 300	20	78	2
4		7 900		10	87	3
4	0,15	6 400	3 200	9	90	1
4,5		7 400		17	80	3
4,5	0,143	7 700	3 150	11	87	2
5		5 200		9	90	1
5	0,136	5 900	3 100	13	86	1
6		6 100		15	85	0
6	0,125	7 400	2 950	23	77	0
7		5 900		17	82	1
7	0,155	6 400	2 850	13	86	1

Trempe par un lit de carbone ($t = 230^\circ C$) de hauteur 4 cm et de granulométrie 254 μ .

Puissance du plasma = 32 000 cal/minute ou 534 cal/seconde.

Débit d'argon = 23,5 litres/minute.

Débit de méthane = 3 litres/minute.

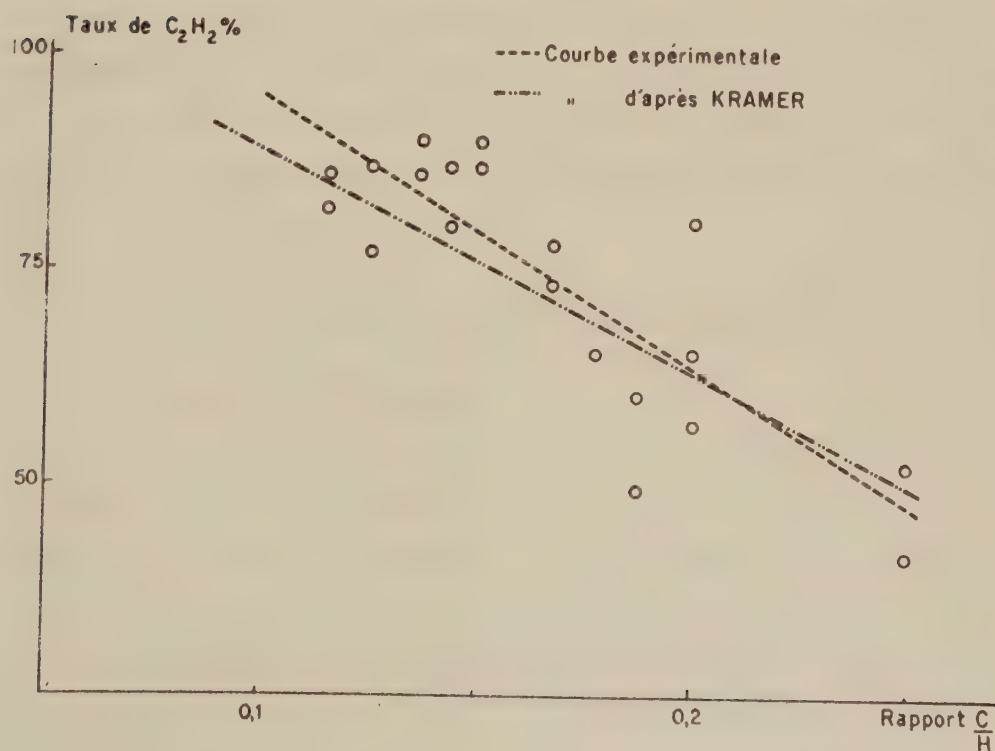


FIG. 10. — Rendement en acétylène en fonction du rapport C/H.

sur les parois, on pouvait observer un dépôt d'hydrocarbures lourds. L'hydrogène manquant serait ainsi adsorbé sur le lit de graphite, ou réagirait avec celui-ci comme BADDOUR et IWASYK (9) l'ont déjà démontré.

En conclusion, ces expériences, bien que de durée limitée (10 minutes) ont montré la possibilité de transformer, avec de bons rendements, le méthane en acétylène. Les essais entrepris ont en général été stoppés par suite de dépôts de carbone, néfastes au bon fonctionnement du lit ; néanmoins, au bout de 10 minutes, le rendement était encore les 2/3 de celui du début de l'expérience.

II - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PYROLYSE DU METHANE.

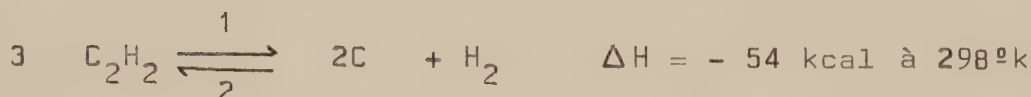
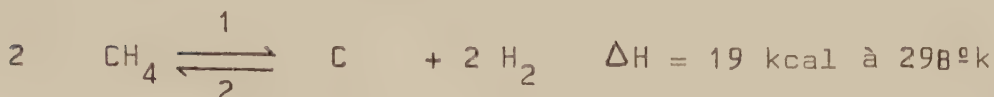
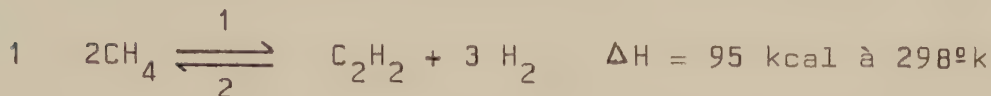
L'étude thermodynamique permet de prévoir le domaine de stabilité d'une espèce chimique, et l'énergie nécessaire pour l'engendrer. Ces calculs ne peuvent donner que des ordres de grandeur des valeurs recherchées, étant donné qu'ils portent sur des systèmes chimiques simplifiés. Néanmoins, au cours de nos expériences, nous avons mesuré l'énergie consommée pour chaque essai, dans le but de la comparer avec la théorie. Afin de simplifier cette étude, nous supposerons le système homogène en température et en concentration.

1) Etude théorique du système carbone-hydrogène (6)(40):

L'étude thermodynamique du problème de dégradation d'une molécule telle que celle du méthane suppose connues les espèces chimiques présentes en fin de réaction. L'étude expérimentale apporte d'importantes données puisqu'elle permet d'affirmer que dans les conditions expérimentales choisies, les constituants présents sont principalement le carbone, l'hydrogène, le méthane, l'acétylène et l'éthylène.

Les concentrations en éthylène étant très faibles, ce gaz est assimilé à l'acétylène pour cette étude.

Aussi les réactions les plus importantes sont :



Nous sommes donc en présence d'un système de réactions compétitives dont nous allons préciser les domaines d'existence. La réaction (3) est une réaction exothermique (sens 1) : elle contribue lors de la trempe à la formation de noir de carbone sur les parois ; par contre, à haute température, elle a lieu dans le sens de la formation d'acétylène (9). La réaction (2) a lieu dans le sens 1 à partir de 1000°C environ ; c'est alors une réaction compétitive avec la réaction (1). PARISOT (72) a montré que la dilution du méthane dans l'argon (ou dans un gaz neutre) est favorable à la formation de carbone pyrolitique. La paroi métallique permettrait l'apparition des germes de carbone qui se développeraient ensuite rapidement dans ces conditions opératoires. C'est la réaction (1) qui est la plus importante pour le problème qui nous intéresse. Son étude thermodynamique fait l'objet du paragraphe suivant.

2) Diagramme enthalpique de la formation d'acétylène
suivant la réaction $2\text{CH}_4 \xrightleftharpoons[2]{1} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$

Quelques renseignements peuvent être obtenus en faisant appel à des considérations énergétiques et d'équilibre. A ce sujet, la figure 11 due à ANDERSON et CASE (6) et revue par MONDAIN-MONVAL (66), représente l'énergie

thermodynamiquement nécessaire pour produire une molécule-gramme d'acétylène suivant la réaction (1). Nous avons représenté graphiquement différents domaines de la transformation du méthane en acétylène, en fonction de la température. Les courbes de pourcentage sont obtenues en calculant, pour une mole d'acétylène formée, la chaleur nécessaire pour amener le méthane à la température considérée et la chaleur de formation de l'acétylène à cette température.

D'autre part, nous voyons qu'il y a une température minimale à partir de laquelle les équilibres chimiques de la figure 11 sont possibles. Aussi, la vallée de la courbe pointillée (figure 11) limite le domaine le plus favorable, c'est-à-dire celui pour lequel le rendement en acétylène est élevé, tandis que l'énergie nécessaire est faible. Quoique cette étude théorique ne laisse pas prévoir les réactions qui auront lieu dans le réacteur, elle définit en première approximation les limites de l'opération et indique la voie la plus souhaitable pour la réaliser.

Ces considérations théoriques ont permis de calculer l'énergie consommée par litre de méthane pour un rendement donné en acétylène, et de comparer ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales. L'énergie consommée correspond à la somme de l'énergie nécessaire pour réaliser le taux de transformation désiré (à 298°k), et de l'énergie perdue dans les gaz de sortie (500°k). Exemple : pour un débit de 3 l/mn de méthane (essai effectué à 3850°k) le rendement en acétylène est voisin de 50%.

- Energie consommée expérimentalement : 2100 cal/l CH_4 ,

- Energie perdue dans les gaz sortants : 750 cal/l CH_4 ,

à 500°k (Argon + CH_4 + C_2H_2 + H_2).

- Energie théorique consommée pour un rendement de 50% en C_2H_2 (298°k) : 1000 cal/l CH_4 .

Il reste une consommation excédentaire de 350 cal/l de CH_4 ; elle correspond à l'énergie nécessaire pour la transformation méthane-carbone avec un rendement de 43% : (370 cal/l CH_4).

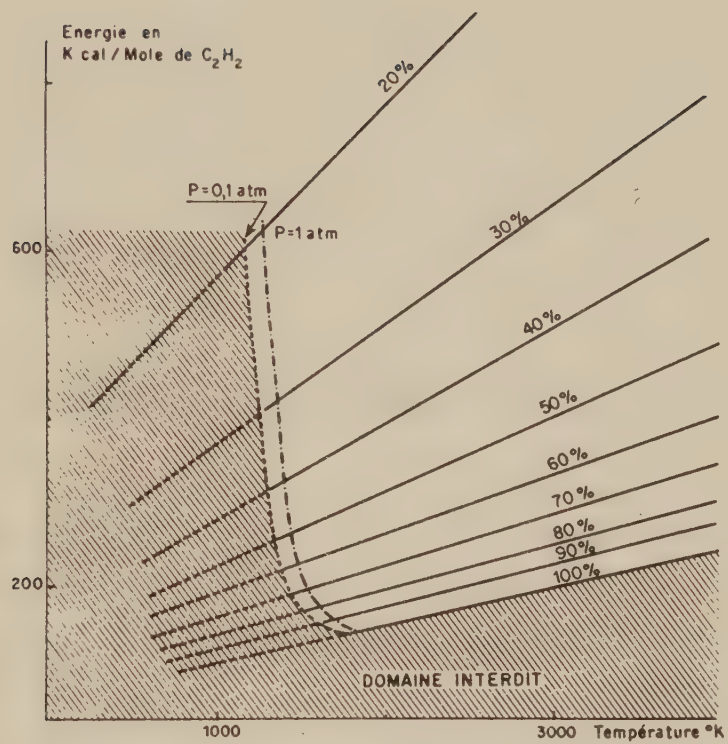


FIG. 11. — Énergie nécessaire pour la formation d'une mole d'acétylène en fonction de la température, selon la réaction $2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$.

Nous avons repris les mêmes calculs pour un débit de 7 l/mn de méthane (essai à 2600°k), avec un rendement de 28% en acétylène :

- Energie consommée expérimentalement : 1220 cal/l CH₄,
- Energie perdue dans les gaz sortants : 420 cal/l CH₄,
- Energie théorique consommée : 600 cal/l CH₄, (28% de rendement).

Il reste un excès de 200 cal/l CH₄ ; il correspond à l'énergie nécessaire pour la transformation méthane-carbone avec un rendement de 28% (240 cal/l CH₄).

Ainsi, l'ensemble des bilans thermique et matière permet de justifier de façon satisfaisante le système d'équations chimiques choisi pour décrire l'évolution du système chimique. Cependant, pour rendre compte de façon précise du rôle de l'hydrogène, il est nécessaire d'aborder les mécanismes radicalaires qui décrivent la transformation méthane-acétylène.

III - ROLE DES MECANISMES RADICALAIRES DANS LA PYROLYSE DU METHANE.

Les mécanismes chimiques à haute température peuvent être décrits à partir des interactions des espèces radicalaires présentes. Les systèmes carbone-hydrogène ont fait l'objet de nombreux travaux (20, 48, 78), qui seront rappelés pour l'interprétation des phénomènes observés.

A partir de la spectrographie de masse (24, 36), il a été possible d'identifier les principaux radicaux présents lors de la pyrolyse du méthane. Ces radicaux étant connus, des travaux théoriques se sont attachés à définir leur domaine d'existence en fonction de la température (figures 12, 13). Ces diagrammes théoriques diffèrent selon le choix des espèces de départ ; celui établi par PLOOSTER REED (74) et MONDAIN-MONVAL (65) a été choisi pour l'interprétation des expériences (figure 13); il comprend les espèces

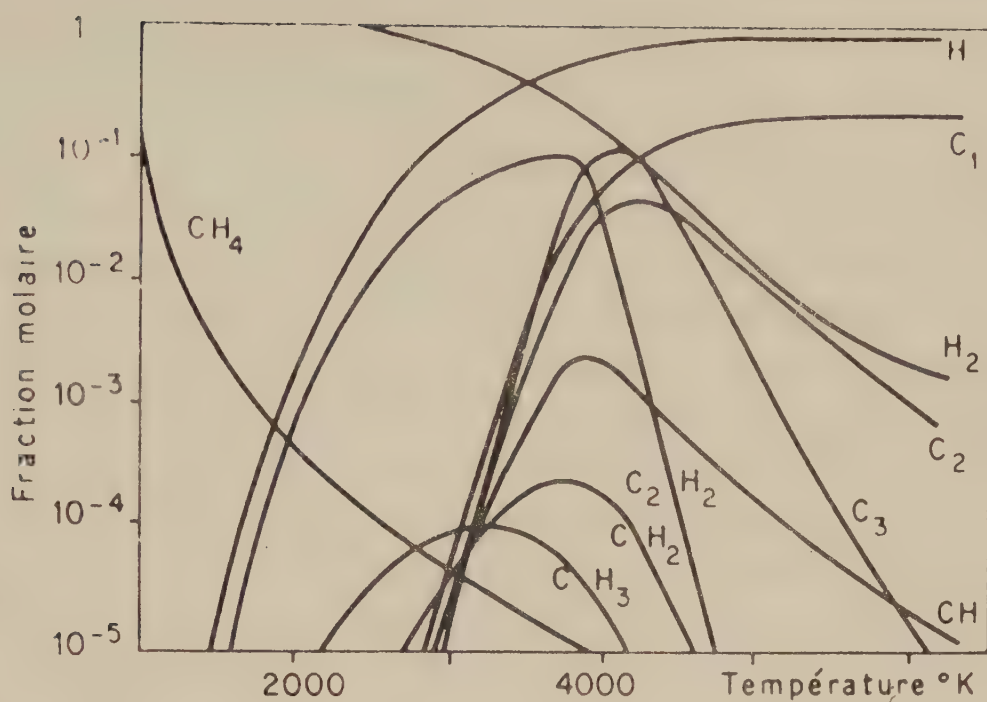


FIG. — 12. Diagramme d'équilibre du système $C + 4 H$
($P = 1$ atm.). D'après Kropelin et Winter.

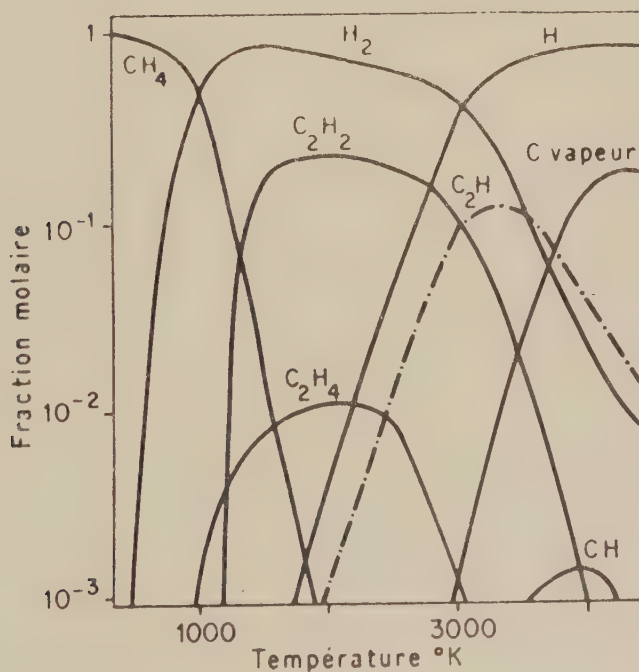


FIG. 13. - - Diagramme du système $C + 4H$ en équilibre
compte tenu de C_2H ($P = 0,1$ atm.). D'après Plooster,
Reed et Mondain-Monval.

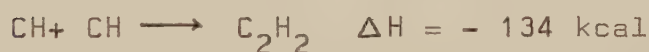
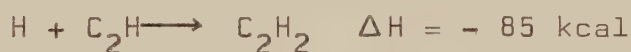
suivantes : CH_4 , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , H , C , C_2H , CH . Un système plus complet proposé par DUFF et BAUER (33) conduit d'ailleurs aux mêmes conclusions (figures 9, 10, 11).

Compte tenu des conditions expérimentales choisies, la température du milieu chimique s'établit entre 3000 et 4000°k. Dans ces conditions, les espèces chimiques en fortes concentrations sont, d'une part, l'hydrogène atomique, et, d'autre part, des radicaux carbonés pauvres en hydrogène : C_2H , C , ou d'après DUFF et BAUER C_3H , C_2 , C_3 , C_4H etc... . Par conséquent nous pouvons conclure que l'obtention d'acétylène exige, au moment de la trempe, une hydrogénation de ces radicaux, et nous pensons que les principales réactions susceptibles d'entrer en compétition sont les suivantes :

1 . Destruction de l'hydrogène atomique



2 . Hydrogénation des radicaux



La réaction (1) vise à une disparition de l'hydrogène atomique ; elle a pour conséquence l'exclusion des réactions (2) et par conséquent la formation importante de dépôt de carbone par condensation, déshydrogénation des radicaux de type C_2H , ou polymérisation de goudron (72, 78).

Ainsi, comme nous l'avons observé expérimentalement, l'adsorption de l'hydrogène par le graphite joue un rôle néfaste vis-à-vis de la formation d'acétylène. Par contre, l'introduction d'un excès d'hydrogène augmente la présence d'hydrogène atomique et favorise l'hydrogénation des espèces par les réactions (2).

A haute température (3000°k), le rendement en acétylène apparaît donc comme un problème d'hydrogénation des espèces chimiques au moment de la trempe.

CONCLUSION

La pyrolyse du méthane dans un plasma d'argon entre 3000° et 4000°k apparaît parfaitement réalisable du point de vue technologique ; la trempe par lit fluide, dans cette gamme de températures, est le moyen le plus efficace pour limiter les réactions "secondaires". Les rendements expérimentaux en acétylène varient de 50 à 90% et dépendent essentiellement du rapport C/H comme nous l'avons démontré ; l'hydrogène contrôle la transformation méthane-acétylène, son absence se traduit par des dépôts de carbone importants.

Enfin, du point de vue théorique, cette étude est justifiée par la thermodynamique qui confirme les bilans thermiques établis et par les mécanismes réactionnels proposés qui démontrent le rôle de l'hydrogène. Conformément aux caractéristiques des plasmas chauds, la pyrolyse du méthane est régie, dans ces conditions, par des mécanismes essentiellement thermiques.

- CHAPITRE II -

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA PYROLYSE
DU METHANE DANS UN PLASMA D'ARGON, ET DE LA
TREMPE A L'EAU DES PRODUITS DE LA REACTION

Domaine de température exploré : 2000 - 2500°k

INTRODUCTION

Au cours du chapitre précédent, nous avons étudié les mécanismes de pyrolyse du méthane vers 3000°k, c'est-à-dire dans une zone de température où les radicaux carbonés présents sont pauvres en hydrogène (figure 13).

Dans cette deuxième étape, le domaine de température choisi se situe vers 2000 - 2500°k, et les radicaux carbonés sont plus riches en hydrogène. Aussi, nous proposons-nous d'établir les conditions les plus favorables à l'obtention d'acétylène à partir de méthane, et de les comparer avec celles obtenues à température plus élevée. Cette étude a été effectuée avec un appareillage nouveau comprenant un réacteur tubulaire pour la pyrolyse du méthane et un dispositif de trempe à l'eau du plasma (3). Les conditions expérimentales, dont la mise en oeuvre est simple, sont donc très différentes de celles que nous avons utilisées précédemment ; elles se rapprochent davantage des conditions de fonctionnement employées déjà dans l'industrie pour la pyrolyse du méthane, (43, 61, 62, 80).

La première partie de ce travail est consacrée à la description de la méthode expérimentale et à l'étude des différents facteurs qui ont une influence sur le taux de la

transformation méthane-acétylène.

La seconde partie est relative à l'étude théorique par calcul analogique de la pyrolyse du méthane en acétylène et de la trempe du mélange. Elle nous a permis, d'une part, de déterminer les conditions expérimentales qui conduisent au rendement maximal en acétylène dans le domaine de température voisin de 2000°k, d'autre part, nous avons établi le modèle mathématique du processus de trempe afin d'interpréter cette phase opératoire (5). En particulier, nous précisons la relation entre la combustion d'acétylène et la vaporisation de l'eau, et nous calculons le taux de trempe pour le comparer avec celui obtenu au chapitre précédent.

PREMIERE PARTIE.

ETUDE EXPERIMENTALE.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Il est composé de deux parties, d'une part le générateur haute fréquence de plasma, et d'autre part le réacteur tubulaire (schéma 14).

Le générateur de plasma comprend un tube de quartz de 30mm de diamètre dont la partie supérieure, fixée dans un cylindre d'alliage léger, permet l'alimentation en argon, et un inducteur, composé de quatre spires, situé à une dizaine de millimètres du bord inférieur du tube de quartz. Le plasma amorcé pénètre dans une enceinte étanche suivant l'axe du réacteur tubulaire.

Le réacteur tubulaire comprend trois parties : la partie supérieure est une platine de cuivre refroidie à l'eau

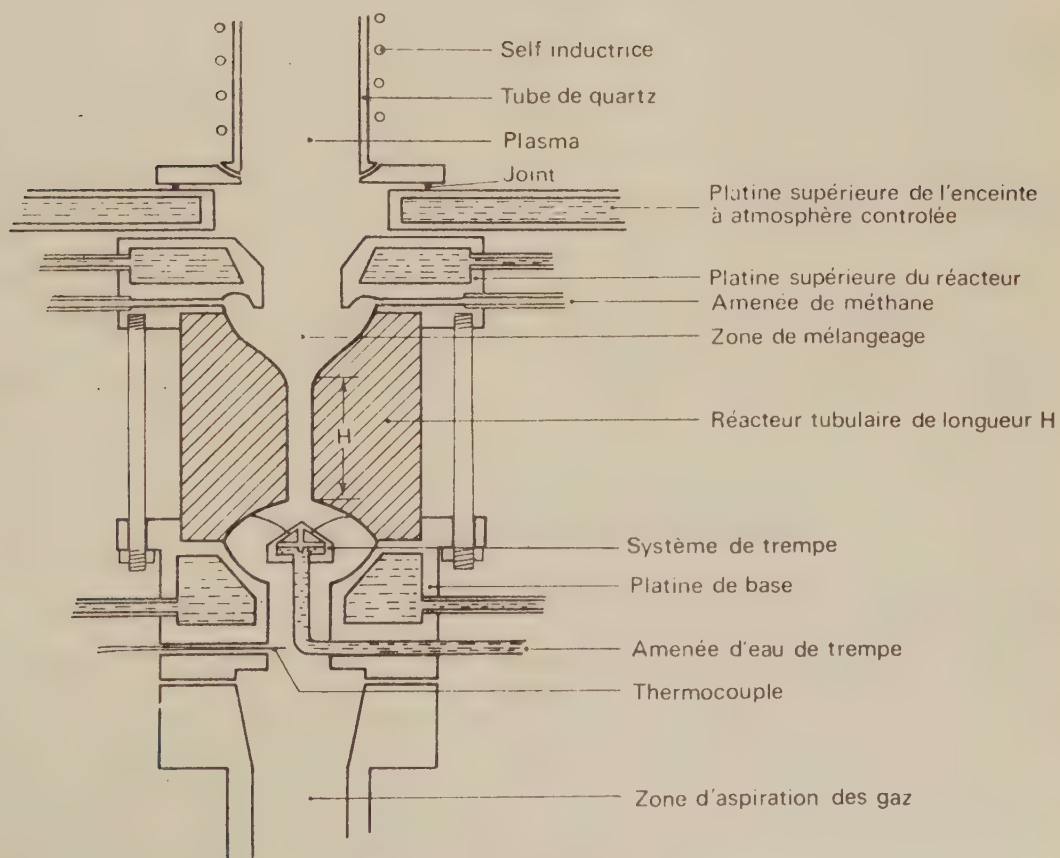


SCHÉMA 14 — Schéma du réacteur.

qui permet l'introduction du méthane dans le plasma ; la zone réactionnelle, de caractéristiques variables (longueur, diamètre, nature du matériau), est constituée par des éléments interchangeables. Enfin, la base de la zone de trempe permet l'admission d'un film d'eau perpendiculairement à l'axe du réacteur, grâce à un injecteur conique d'angle 120° .

II - INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA PYROLYSE DU METHANE.

Nous avons commencé ce travail par une série d'essais préliminaires au cours desquels nous avons pu mettre en évidence l'influence des facteurs suivants : conditions de trempe à l'eau, temps de passage des gaz, addition d'hydrogène, nature des matériaux du réacteur, et taux de méthane dans le plasma. Chacun d'entre eux sera étudié successivement.

L'analyse des gaz, nécessaire pour la détermination du taux de transformation du méthane, a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse suivant la méthode exposée dans le chapitre précédent. Les résultats sont exprimés en poids de carbone transformé. Leurs valeurs correspondent à la moyenne d'une série de mesures avec une précision maximale de 2.p.100.

Les caractéristiques du plasma (température et énergie) ont été déterminées par des mesures calorimétriques (2).

1) Influence des conditions de trempe.

La conservation de l'acétylène produit à haute température exige une trempe particulièrement efficace du milieu chimique ; dans le chapitre précédent, nous avons montré la possibilité d'utiliser un lit fluide pour réaliser cette opération ; cependant, la trempe à l'eau pratiquée industriellement, apparaît a priori de mise en oeuvre plus facile mais

présente l'inconvénient de provoquer la combustion de l'acétylène suivant la réaction : $C_2H_2 + 2 H_2O \longrightarrow 2 CO + 3 H_2$. Nous tenterons cependant d'en justifier l'utilisation .

Les expériences sont effectuées dans des réacteurs de graphite de même longueur (5cm) mais de diamètre variable. Pour chaque étude, la puissance du plasma, le débit d'argon et de méthane sont identiques ; par contre, le débit d'eau de la trempe varie entre 1 litre/minute et 0,5 litre/minute. Les résultats des expériences sont indiqués dans le tableau 9 et sur les graphes 15, 16, 17, 18. Ils permettent d'observer :

a) Les produits sortants en proportion importante sont : C_2H_2 , C_2H_4 , CO et CH_4 non décomposé.

b) Le taux de méthane n'ayant pas réagi varie très peu au cours des expériences, ce qui permet de penser que l'avancement de la réaction chimique est le même, quelle que soit la forme du réacteur.

c) Le taux d'acétylène restant dans les gaz trempés dépend essentiellement de l'efficacité de la trempe, et la concentration en oxyde de carbone correspond à la fraction d'acétylène ayant réagi avec l'eau.

d) La quantité d'oxyde de carbone formé augmente lorsque le débit d'eau diminue. Ce phénomène correspond à une accélération de la réaction eau-acétylène. Si nous supposons que les trois étapes d'absorption d'énergie par l'eau sont : échauffement, vaporisation et dissociation des molécules, il est probable que la concentration en atomes H et O croît lorsque l'énergie reçue par litre d'eau augmente.

TABLEAU 9

Réacteur de longueur : 5 cm.
Diamètre : 2 cm.

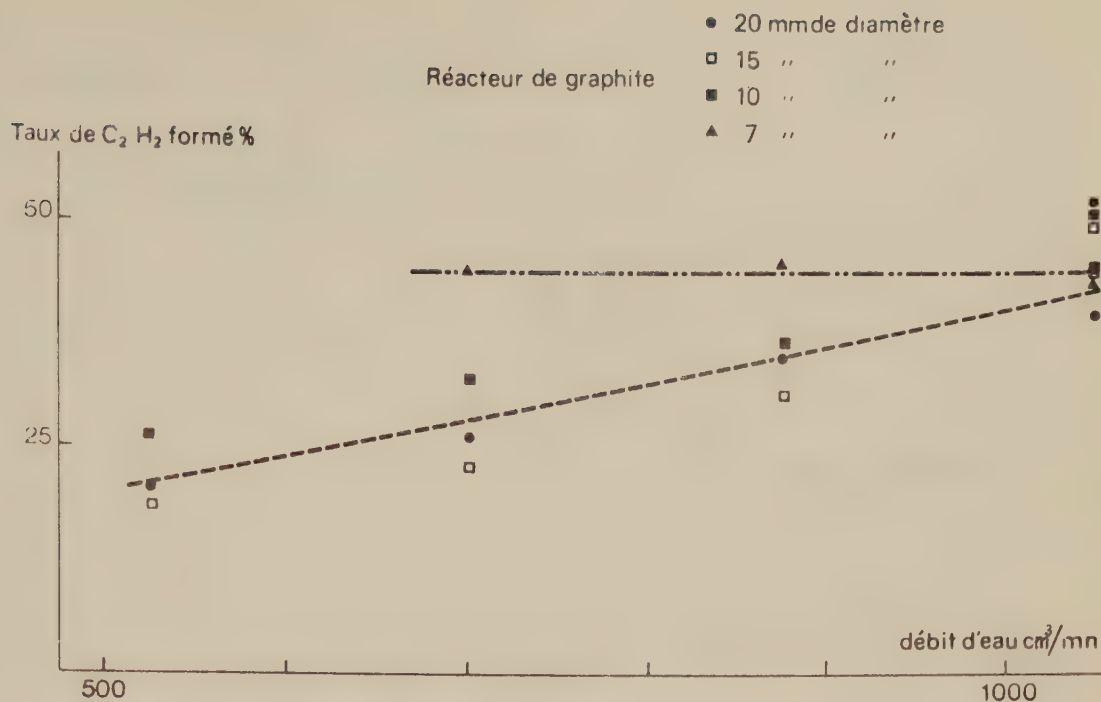
Débit d'argon : 23 litres/minute.
Débit de méthane : 3 litres/minute.
Puissance du plasma : 23 000 cal/minute.

Débit d'eau	1 055 cm ³ /mn	875 cm ³ /mn	700 cm ³ /mn	500 cm ³ /mn
p. 100 C ₂ H ₂ formé	48	35	26	20
p. 100 CO formé	17	35	35	41
p. 100 C ₂ H ₄ formé	2	5	10	8
p. 100 CH ₄ restant	27	26	20	21
Énergie disponible dans la zone de mélange. Cal/mn	17 200	18 400	18 100	18 150

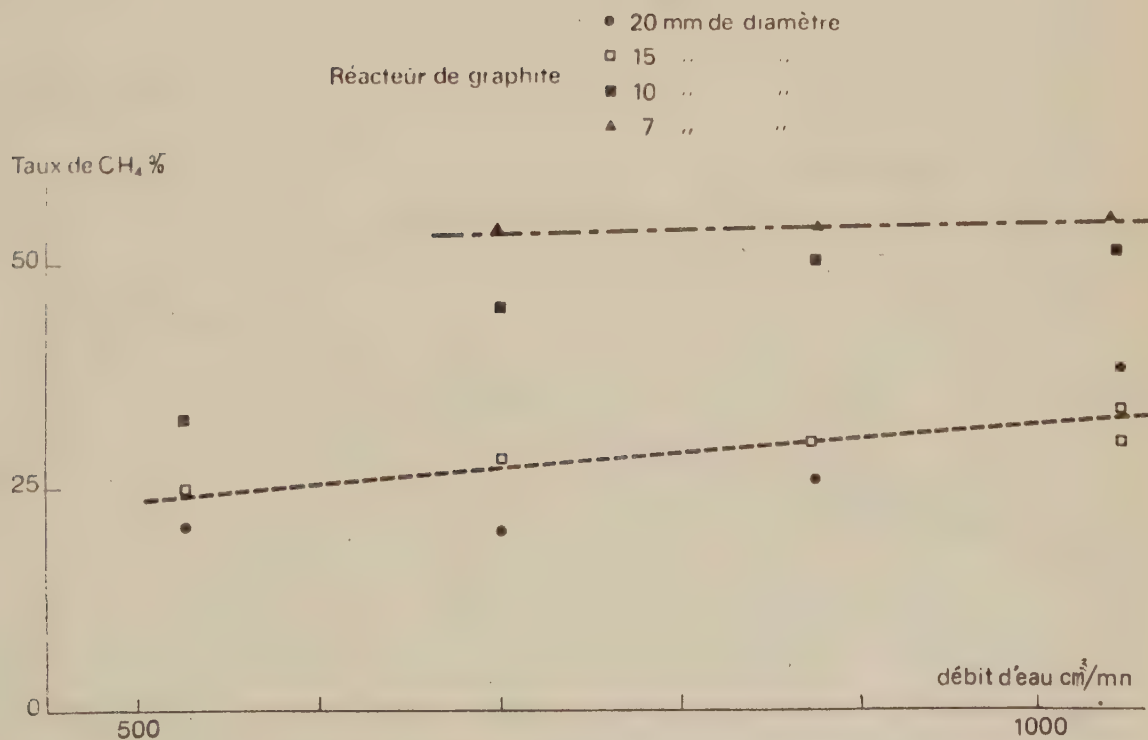
Réacteur de longueur : 5 cm.
Diamètre : 0,7 cm.

Débit d'argon : 23 litres/minute.
Débit de CH₄ : 3 litres/minute.
Puissance du plasma : 23 000 cal/minute.

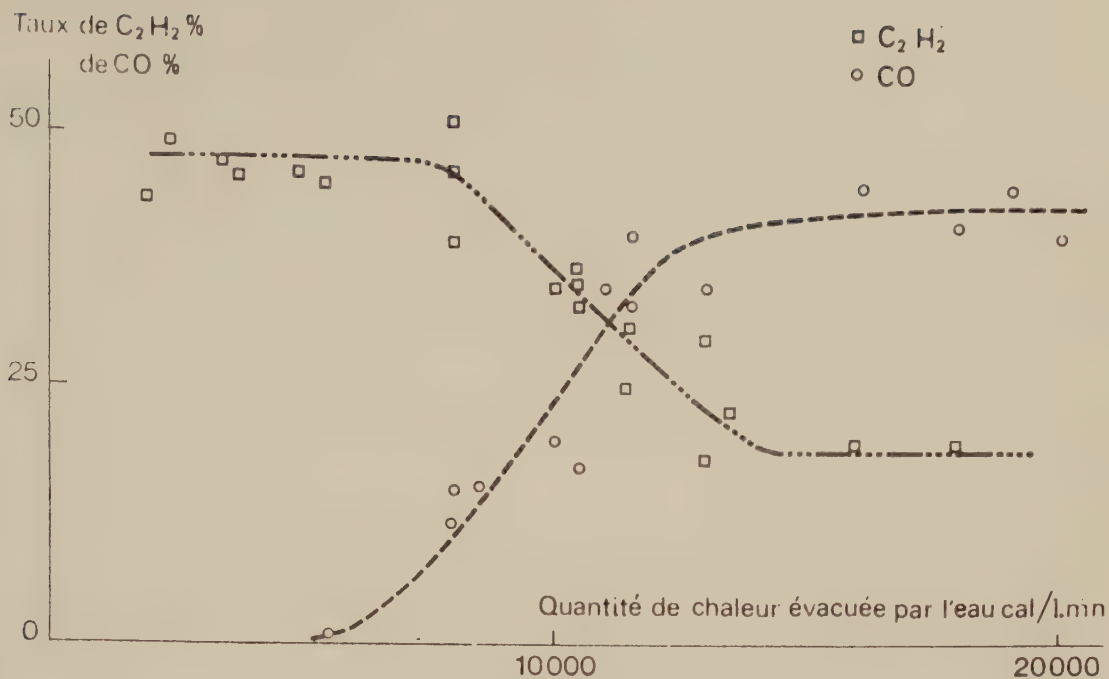
Débit d'eau	1 055 cm ³ /mn	875 cm ³ /mn	700 cm ³ /mn
p. 100 C ₂ H ₂ formé	43	47	45
p. 100 CO formé	0	0	0
p. 100 C ₂ H ₄ formé	2	2	2
p. 100 CH ₄ restant	53	50	51
p. 100 C formé (par différence)	4	1	4
Énergie disponible dans la zone de mélange. Cal/mn	12 000	12 000	12 800



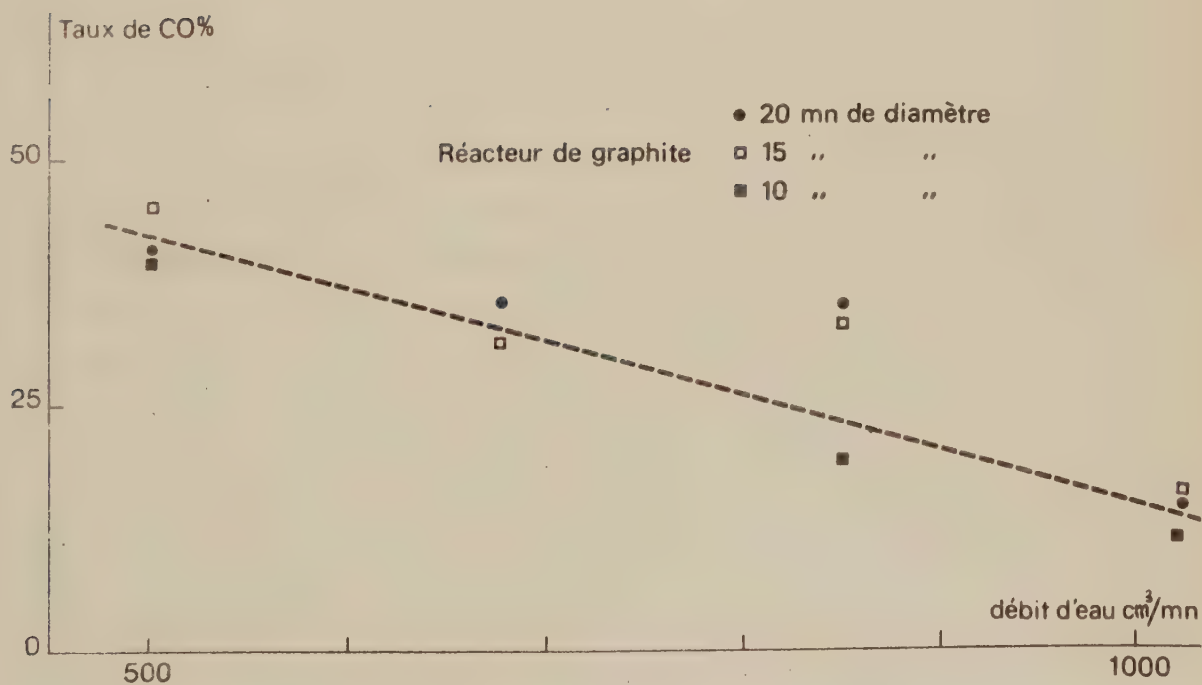
GRAPH.15. — *Influence de la trempe sur le taux d'acétylène formé.*



GRAPH.16. — *Influence de la trempe sur le taux de méthane restant.*



GRAPH.17. — Variation du taux d'acétylène et d'oxyde de carbone formés en fonction des conditions de trempe.

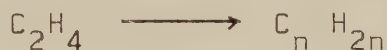


GRAPH.18. — Influence de la trempe sur le taux de carbone formé.

Nous pouvons supposer les mécanismes réactionnels suivants : (20, 42, 49, 82).



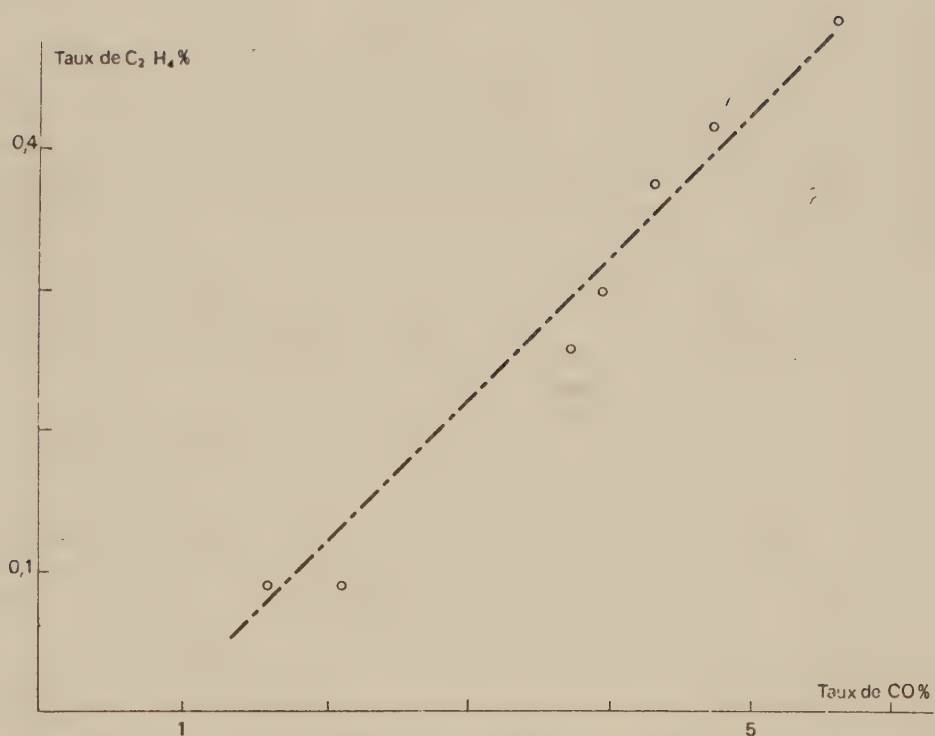
Ce schéma réactionnel a pour mérite de mettre en évidence l'apparition commune de l'oxyde de carbone et de l'éthylène, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux ; cependant, le rapport $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$ devrait être de 2 alors que les mesures donnent 10 (graphe 19). Il faut donc admettre également une disparition du C_2H_4 suivant un mécanisme similaire ou plus complexe :



ou



L'utilisation de réacteurs de section plus petite (5 et 7mm de diamètre) produit une véritable trempe des gaz sur la paroi ; ce phénomène se traduit par des dépôts de carbone sur les parois qui finissent par obstruer le canal du réacteur. Des résultats cohérents ont été néanmoins obtenus dans le cas du réacteur de 7mm de diamètre et pour des essais de courte durée (maximum 10 minutes) ; nous les avons reportés dans le tableau 19 et sur les graphes 15 et 16 pour les comparer avec les résultats obtenus avec des réacteurs de section plus importante.



GRAPH.19. — Variation du taux d'éthylène en fonction du taux d'oxyde de carbone (cas du réacteur de graphite $\varnothing$ 20 mm, H 50 mm).

Leur étude nous a permis de mettre en évidence les faits suivants :

a) La variation du débit d'eau de la trempe n'a aucun effet sur le taux d'acétylène et en aucun cas nous n'avons pu déceler la présence d'oxyde de carbone.

b) La quantité d'acétylène produit dans le réacteur de 7mm est la même que celle obtenue pour la trempe la plus efficace des réacteurs de grande section.

c) L'énergie cédée par les gaz à la platine supérieure est d'autant plus grande que la section des réacteurs est plus faible ; il s'ensuit une énergie disponible beaucoup plus faible dans le réacteur de 2mm que dans le réacteur de 20mm.

Compte tenu des inconvénients dus aux dépôts de carbone, nous n'avons pas poursuivi leur étude.

2) Influence du temps de passage.

Le temps de passage optimal dans un réacteur doit correspondre à la durée au bout de laquelle la concentration du produit final désiré est maximale ou proche du maximum. Ce facteur a été étudié avec des réacteurs de graphite de même diamètre mais de longueur variable. Chaque essai est effectué avec un plasma d'argon de puissance identique à l'intérieur duquel on envoie 3 litres de méthane/minute.

Afin d'évaluer le temps de passage des gaz dans le réacteur, il est nécessaire de connaître la température moyenne des gaz à leur entrée et à leur sortie. La température d'entrée a été calculée en tenant compte d'une part, de l'énergie cédée par les gaz à la platine supérieure, et d'autre part en supposant un mélangeage total et immédiat des gaz :

$$T_M = \frac{E_o - mc \Delta T}{\alpha}$$

- E_0 : énergie initiale du plasma,
 $mc\Delta T$: énergie évacuée par l'eau de la platine supérieure,
 α : capacité calorifique du mélange gazeux.

La température des gaz à la sortie, mesurée par thermocouple, est en bon accord avec celle évaluée à partir du bilan d'énergie.

Le temps de passage peut être donné par la formule suivante :

$$t_s = \frac{h}{M \log V}$$

- h : longueur du réacteur (m)
 $M \log V$: moyenne logarithmique des vitesses (m/s).

A partir des résultats mentionnés dans les tableaux 10 et 11 et par le graphe 20, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1) Le temps de passage n'est pas un facteur sélectif, ce qui est d'ailleurs en bon accord avec les résultats d'ANDERSON et CASE (6).

2) La courbe théorique, provenant de l'étude cinétique effectuée au second chapitre, est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

3) La conversion méthane-acétylène correspond à un équilibre chimique ; une baisse de la température dans la chambre de mélangeage s'accompagne toujours d'une diminution de la concentration en acétylène. La température de pyrolyse est donc le seul critère qui règle le taux de la transformation méthane-acétylène.

Enfin, pour les réacteurs de plus grande longueur, l'oxyde de carbone n'apparaît plus, ce qui est dû à une amélioration de la trempe par suite de la perte supplémentaire d'énergie par la paroi.

TABLEAU 10

Débit CH₄ : 3 litres/minute.
Débit d'argon : 23 litres/minute.

Énergie : 23 000 cal/minute.
Trempe : 1 050 cm³/minute.

Résultats concernant les réacteurs de diamètre 20 mm.

Hauteur du réacteur	5 cm		7,5 cm		10 cm		15 cm	
p. 100 C ₂ H ₂ .	51	48	63	64	70	63	66	59
p. 100 CH ₄ .	28	27	28	25	22	23	28	23
p. 100 CO.	20	17	0	0	0	0	0	0
p. 100 C ₂ H ₄ .	1	2	ε	ε	ε	ε	ε	ε
p. 100 C.	ε	7	9	11	8	14	6	18
Énergie disponible cal/mn	17 200		17 000 15 000		16 700 15 800		16 000 14 500	
Température entrée K°	2 340		2 380 2 100		2 300 2 200		2 220 2 050	
Temps passage s	5,6.10 ⁻³		8,5.10 ⁻³		11,5.10 ⁻³		18,0.10 ⁻³	

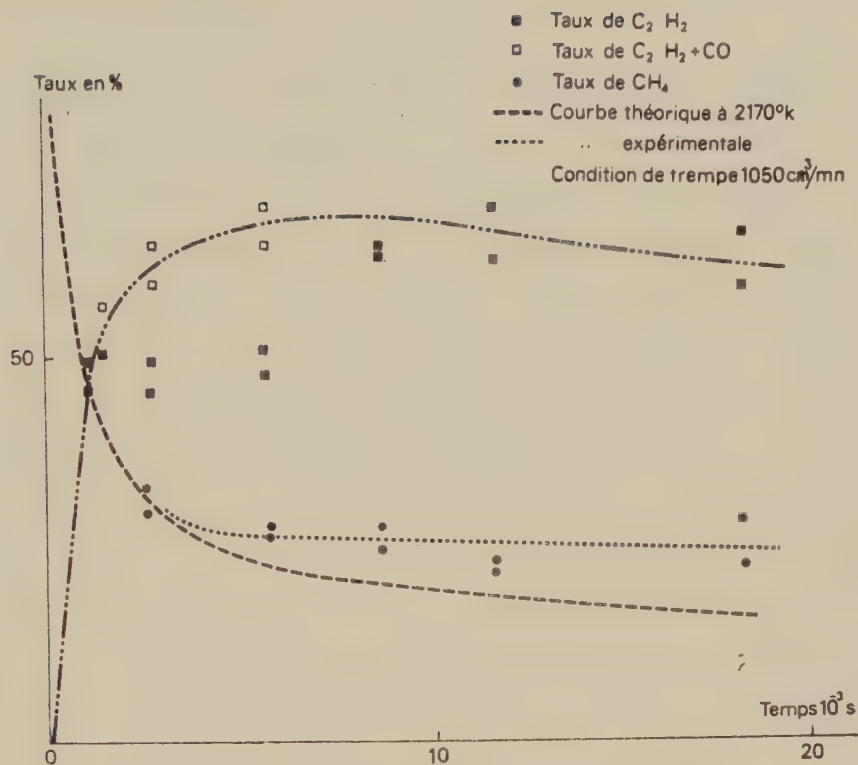
;

TABLEAU 11

Débit de CH₄ : 3 litres/minute.
Débit d'argon : 23 litres/minute.
Énergie : 23 000 cal/minute.
Trempe : 1 050 cm³/minute.

Résultats concernant des réacteurs de hauteur 50 mm.

Diamètre	10 mm		15 mm		20 mm	
p. 100 C ₂ H ₂ .	51	46	50	46	51	48
p. 100 CH ₄ .	45	43	33	30	28	27
p. 100 CO.	7	10	15		20	17
p. 100 C ₂ H ₄ .	1		1		1	2
p. 100 C.	ε		ε		ε	7
Énergie disponible cal/mn	17 200		17 600		17 200	
Température entrée °K	2 340		2 390		2 340	
Temps passage s	1,2.10 ⁻³		2,5.10 ⁻³		5,5.10 ⁻³	



GRAPH.20 — Influence du temps de passage sur la transformation $CH_4 - C_2H_2$.

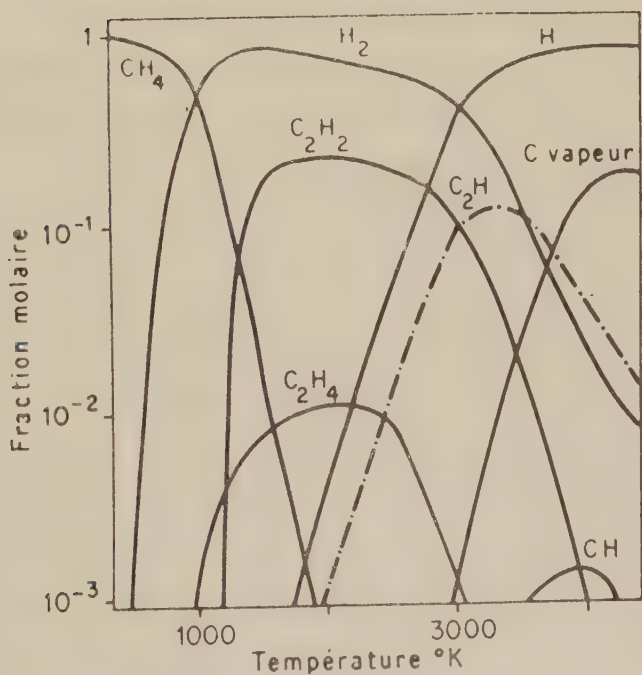


FIG. 21 . — Diagramme du système $C + 4H$ en équilibre compte tenu de C_2H ($P \approx 0,1 \text{ atm.}$). D'après Plooster, Reed et Mondain-Monval.

3) Influence de la teneur en hydrogène.

La dégradation thermique d'une molécule d'hydrocarbure produit obligatoirement de l'hydrogène et des squelettes carbonés. La température de pyrolyse règle la composition de ce milieu chimique ; aussi, dans le cas du méthane, nous rappellerons le diagramme d'équilibre carbone-hydrogène établi par PLOOSTER et REED (figure 21), qui permet de connaître la nature et la concentration des espèces chimiques présentes. Nous l'utiliserons pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le chapitre précédent nous avons montré que l'hydrogène avait une action favorable à la transformation méthane-acétylène, car le milieu chimique était porté à une température de l'ordre de 3000° - 3500°k, c'est-à-dire dans une zone où les squelettes carbonés sont pauvres en hydrogène. Dans ces nouvelles expériences, la température moyenne du mélange ne dépasse pas 2500°k, aussi les espèces chimiques sont-elles plus riches en hydrogène (figure 21). Nous allons donc tenter de définir dans ces conditions, l'influence du taux d'hydrogène présent dans un mélange plasma-méthane de caractéristiques constantes (les essais étant réalisés avec des réacteurs de graphite de même diamètre).

D'après les résultats exposés dans le tableau 12, le rendement de la transformation méthane-acétylène, après l'introduction d'hydrogène, passe de 48 à 58 p.100. Cette amélioration est essentiellement due à l'inhibition de la combustion de l'acétylène par l'eau. En effet, le processus de dissociation de l'eau suivant l'équilibre $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$ est ralenti par la présence d'hydrogène, ce qui élimine la formation d'oxyde de carbone à partir de l'acétylène. D'autre part, en comparant les tableaux 10 et 12, nous voyons qu'en ajoutant de l'hydrogène au mélange, le taux d'acétylène formé varie peu alors que la concentration en méthane restant augmente. L'hydrogène produit en fait deux effets inverses ; il élimine la combustion de l'acétylène par l'eau, mais en

TABLEAU 12

Débit d'argon : 23 litres/minute.
Débit de CH₄ : 3 litres/minute.

Énergie : 23 000 cal/minute.
Débit de la trempe : 1 050 cm³/minute

Cas du réacteur de diamètre 20 mm, de hauteur 50 mm.

Débit d'hydrogène	p. 100 C ₂ H ₂	p. 100 CH ₄	p. 100 CO	p. 100 C	O entrée ° K	Temps passage s	Énergie cal/mn
0 l/mn	48	27	17	8	2 340	5,6.10 ⁻³	17 200
1,5 l/mn	58	40	ε	ε	2 050	5,7.10 ⁻³	16 000
3 l/mn	55	44	ε	ε	1 950	5,6.510 ⁻³	15 500
4,5 l/mn	55	44	ε	ε	1 870	5,4.10 ⁻³	15 800

Cas des réacteurs de hauteur variable.

Diamètre : 20 mm.

Débit de H₂ : 3 litres/minute.

Hauteur	5 cm	7,5 cm	10 cm	15 cm
p. 100 C ₂ H ₂	52 57	67	65	63 60
p. 100 CH ₄	48 42	32	33	40 37
p. 100 CO	ε	ε	ε	ε
p. 100 C	ε	ε	ε	ε
Température entrée °K	1 950	2 150	2 020	1 930
Temps passage s.	5,7.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³	11,5.10 ⁻³	18.10 ⁻³
Énergie cal/s	15 500	17 000	16 000	15 300

TABLEAU 13

Débit d'argon : 23 litres/minute.
Débit de méthane : 3 litres/minute.

Énergie : 23 000 cal/minute.
Trempe : débit d'eau 1 050 cm³/minute.
Longueur des réacteurs : 50 mm.

Diamètre et nature	Graphite Ø 20		Duralumin Ø 15		Nickel Ø 20	
	Sans H ₂	3 l H ₂ /mn	Sans H ₂	3 l H ₂ /mn	Sans H ₂	3 l H ₂ /mn
p. 100 C ₂ H ₂	48	55	37	54	57	58
p. 100 CH ₄	27	44	28	43	22	42
p. 100 CO	17	ε	32	0	13	0
p. 100 C ₂ H ₄	1	ε	3	1	ε	ε
p. 100 C	7	ε	1	ε	6	ε
Température °K	2 340	1 950	2 500	1 950	2 190	2 000
Énergie cal/s	17 200	15 500	18 900	15 500	16 100	16 100
Temps passage s	5,6.10 ⁻³	5,65.10 ⁻³	2,7.10 ⁻³	2,7.10 ⁻³	5,8.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³

diminuant la température moyenne du mélange, il diminue également le rendement de la réaction. Cependant, son introduction est plutôt favorable, puisque dans une installation industrielle elle augmenterait la teneur en méthane restant dans les gaz à recycler. Ainsi, l'hydrogène introduit dans le mélange à des températures de 2000 - 2500°k n'est plus un catalyseur de la formation d'acétylène, comme dans les expériences à 3500°k ; il est plutôt un inhibiteur de sa combustion dans l'eau. Néanmoins, bien qu'agissant de deux façons différentes, la présence d'hydrogène est, dans ces deux domaines de température, favorable à la formation d'acétylène.

4) Influence de la nature de la surface du réacteur.

Les phénomènes de catalyse par la paroi sont extrêmement fréquents. Dans le cas particulier de la transformation méthane-acétylène, certains auteurs (42) ont d'ailleurs montré que les radicaux du type C_2H se recombinaient avec l'atome H sur la paroi.

Dans notre travail, nous avons étudié le rôle de la paroi des réacteurs en utilisant comme matériau d'expérience le duralumin (Al, 4% Cu), le nickel et le graphite ; les résultats ont été résumés par le tableau 13.

La comparaison des essais effectués sans introduction d'hydrogène semble montrer le rôle catalytique du nickel. En effet, bien que la température des gaz soit plus basse à l'entrée du réacteur de nickel, il se forme 20 p.100 de plus d'acétylène que dans le réacteur de duralumin et 10 p.100 de plus que dans le réacteur de graphite. L'introduction d'hydrogène supprime les écarts de température entre les trois réacteurs, et le taux d'acétylène est le même pour les trois essais.

Le nickel favoriserait donc la formation d'acétylène; son rôle de catalyseur a d'ailleurs été noté dans une étude

antérieure (70). Cependant, la surface du réacteur se modifie considérablement au cours des essais, et les dépôts successifs de carbone finissent par la faire évoluer vers un état final identique quelle que soit la nature des matériaux de départ.

5) Influence du débit de méthane.

La variation du débit de méthane dans un plasma d'énergie constante modifie à la fois la température du milieu gazeux et l'énergie disponible par litre de méthane. Nous étudierons l'influence de ces deux facteurs dans un réacteur de duralumin avec un plasma d'argon qui fournit une énergie de 23000cal/minute. Les résultats des essais figurent dans le tableau 14 et nous les interprétons de la façon suivante :

a) Le taux de méthane non dégradé augmente lorsque la température diminue.

b) La concentration d'oxyde de carbone et d'éthylène diminue lorsque l'énergie disponible par litre de méthane décroît. En effet, pour les essais aux températures les plus élevées (2500°k) la trempe à l'eau est insuffisante et la majorité de l'acétylène brûle dans l'eau pour donner de l'oxyde de carbone.

c) Le taux de noir de carbone est important pour l'essai effectué avec 5 litres de méthane. En effet, la température initiale du mélange gazeux est trop faible et le refroidissement le long des parois provoque des dépôts importants de carbone à partir de l'acétylène.

III - CONCLUSIONS.

Le rendement de la transformation méthane-acétylène est limité par les possibilités de la trempe à l'eau, d'une part, et par la température du milieu réactionnel, d'autre part. Une température trop élevée au moment de la trempe

TABLEAU 14

Influence du débit de méthane.

Débit de méthane l/mn	1	3	5
Concentration en méthane p. 100 initial dans le milieu . . .	4,2	11,5	17
Taux d'acétylène p. 100.	13	37	30
Taux de méthane non transformé	7	28	40
Taux de CO	50	32	ε
Taux de C ₂ H ₄	25	3	ε
Taux de carbone	ε	1	30
Temps de passage s . .	2,6.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³
Énergie disponible cal/mn	18 200	18 900	16 500
Énergie/l de CH ₄	18 200	6 300	3 300
Température entrée °K.	3 100	2 500	1 900

correspond à une mauvaise consommation d'énergie par la réaction méthane-acétylène ; elle permet donc aux réactions secondaires, par exemple à l'oxydation, de prendre une place prédominante par rapport à la réaction principale. Par contre, une consommation d'énergie trop grande lors de la transformation méthane-acétylène, favorise une trempe efficace, mais conduit le milieu réactionnel dans un domaine de température qui provoque une décomposition rapide de l'acétylène et du méthane en noir de carbone.

Pour chaque type de réacteur, il convient donc de définir son rendement optimal en fonction des deux facteurs température du milieu et conditions de trempe, sous peine d'obtenir un faible taux de transformation méthane-acétylène.

Ces essais comparés à ceux effectués à 3000°k confirment le rôle primordial joué par la trempe pour l'obtention d'un taux élevé d'acétylène ; cependant, si l'hydrogène vers 3000°k améliore considérablement la conversion méthane-acétylène, en revanche, vers 2000°k, il joue un rôle secondaire mais limite toutefois la combustion de l'acétylène par l'eau lors de la trempe.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DE LA PYROLYSE DU METHANE ET DE LA TREMPÉ

A L'EAU DES PRODUITS DE LA REACTION.

L'expérience nous a conduit à considérer deux étapes dans la transformation méthane-acétylène :

1) La pyrolyse du méthane : elle s'amorce avec le mélangeage du plasma et du méthane à l'entrée du réacteur tubulaire, et elle se termine au niveau de la trempe.

2) La trempe à l'eau du mélange de gaz à la sortie du réacteur : elle débute avec l'échange d'énergie entre les gaz chauds et le film d'eau, et elle s'achève lorsque la température du milieu gazeux interdit toute réaction chimique.

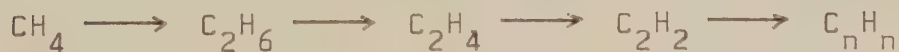
Du point de vue théorique, on peut considérer que ces deux phases correspondent aux réactions qui interviennent dans deux réacteurs tubulaires placés en série. Les équations cinétiques, les bilans matière et les bilans de chaleur permettent de simuler ces réacteurs sur un calculateur analogique.

I - ETUDE DU REACTEUR DE PYROLYSE.

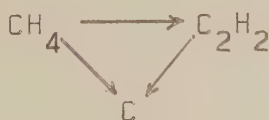
Le réacteur de pyrolyse est caractérisé d'une part, par l'ensemble des réactions chimiques de dégradation du méthane et, d'autre part par la consommation d'énergie due aux transformations chimiques envisagées. Nous avons négligé les pertes de chaleur à la paroi et admis une marche adiabatique du réacteur.

Pour préciser le schéma de pyrolyse du méthane, nous avons tout d'abord effectué une recherche bibliographique, aussi complète que possible, qui nous a permis de classer en deux groupes les mécanismes proposés pour l'interprétation de ce système chimique.

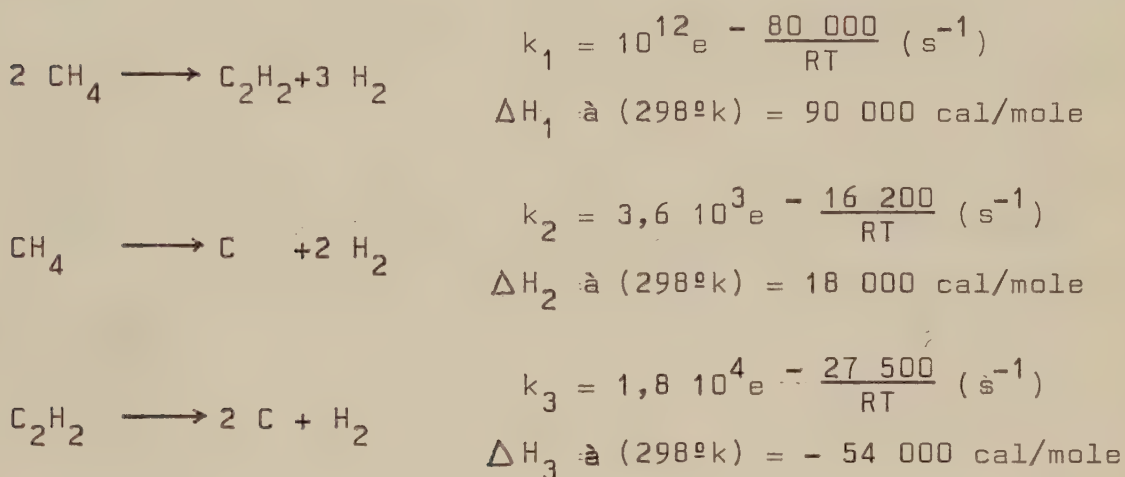
a) Réactions en chaîne du type (6, 25, 28, 53, 62, 73, 78, 79, 83).



b) Réactions compétitives du type (2, 48, 56, 61).



Ces deux groupes de mécanismes ne s'excluent pas l'un : l'autre ; ils démontrent l'existence de différences fondamentales dans les techniques de travail des différents auteurs. Pour nos calculs et en accord avec nos travaux antérieurs, nous avons adopté le système des trois réactions compétitives suivantes : (48, 56, 62).

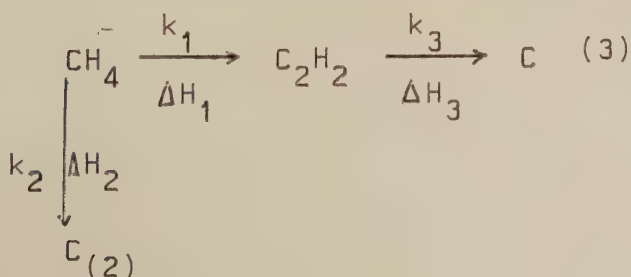


Il s'agit d'un modèle simplifié de la transformation méthane-acétylène ; en effet, nous avons négligé les réactions secondaires telles que l'apparition d'espèces chimiques lourdes C_nH_m , dont les concentrations sont très faibles.

1) Résolution analogique.

A partir du système d'équations proposé, des constantes cinétiques, et des chaleurs de réactions, nous avons écrit les équations cinétiques et les bilans thermiques du réacteur. (On néglige les changements de volume puisque l'on opère à forte dilution).

a . Système physique. Equations cinétiques.



$$\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = -k_1 (\text{CH}_4) - k_2 (\text{CH}_4)$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_2)}{dt} = k_1 (\text{CH}_4) - k_3 (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\frac{d(\text{C})}{dt} = k_2 (\text{CH}_4) + k_3 (\text{C}_2\text{H}_2)$$

Les concentrations sont exprimées en équivalent carbone, et toutes les réactions sont supposées du premier ordre.

. Bilan thermique. Soit T_0 , température initiale du mélange (le mélange des gaz étant supposé total et instantané).

ΔT , variation de température produite par les réactions chimiques.

$$\Delta T = \frac{\Delta H_1 (\text{CH}_4)}{mc} + \frac{\Delta H_2 (\text{C}_{(2)})}{mc} + \frac{\Delta H_3 (\text{C}_{(3)})}{mc}$$

mc, capacité calorifique du mélange supposé constante.

b . Grandeurs machines.

Nous avons choisi :

(CH_4) concentration $\longrightarrow (\text{CH}_4)$ grandeur machine

T température $\longrightarrow \left[\frac{T}{1\ 000} \right]$ "

1 seconde machine = 10^{-4} s. réelle. ($\beta = 10^4$)

Les constantes cinétiques calculées sont :

$$\frac{K_1}{3\ 000}, \quad \frac{K_2}{10}, \quad \frac{K_3}{5}.$$

c . Equations machines.

$$\frac{d(\text{CH}_4)}{d\tau} = - \left[\frac{k_1}{3 \ 000} \right] 0,3 (\text{CH}_4) - \left[\frac{k_2}{10} \right] 10^{-3} (\text{CH}_4)$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_2)}{d\tau} = \left[\frac{k_1}{3 \ 000} \right] 0,3 (\text{CH}_4) - \left[\frac{k_3}{5} \right] 5.10^{-4} (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\frac{d(\text{C})}{d\tau} = \left[\frac{k_3}{5} \right] 5.10^{-4} (\text{C}_2\text{H}_2) + \left[\frac{k_2}{10} \right] 10^{-3} (\text{CH}_4)$$

$$\left[\frac{\Delta T}{1 \ 000} \right] = 0,245 (\text{C}_2\text{H}_2) + 0,098 (\text{C}_{(2)}) - 0,0495 (\text{C}_{(3)}).$$

d . Schéma analogique. (Figure 22 , tableau 15).

2) Interprétation des résultats.

La résolution du problème sur le calculateur analogique a permis l'enregistrement des courbes 23, 24, 25 qui représentent la variation de la concentration des différents constituants en fonction du temps. Les calculs effectués pour différentes températures initiales, aussi voisines que possible des conditions d'expériences, nous ont permis une confrontation avec les résultats expérimentaux. Aussi, nous avons pu en déduire les conclusions suivantes :

1) La température du mélange gazeux, sans intervention de la trempe à l'eau, décroît rapidement (figure 23) et la valeur finale se situe dans un domaine où les vitesses de réaction sont négligeables. La température théorique de fin de réaction est d'ailleurs en bon accord avec celle mesurée par thermocouple ou évaluée à partir des bilans d'énergie.

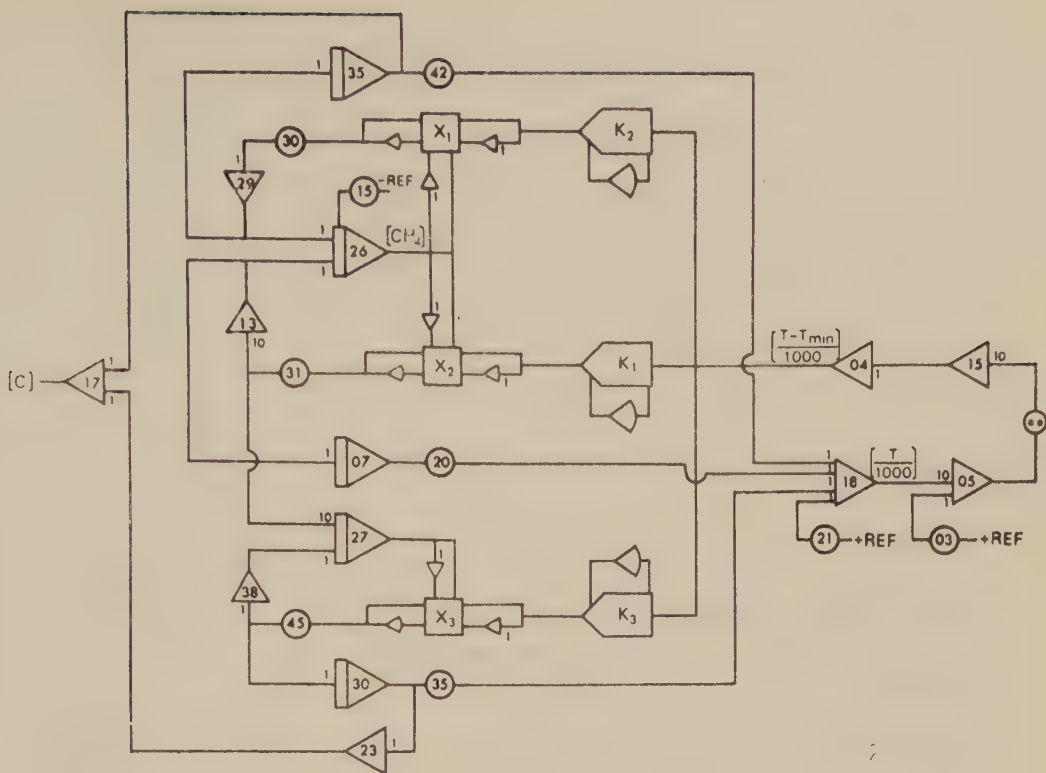


FIG.22. — Schéma analogique.

- TABLEAU 15 -

SIGNIFICATION DES POTENTIOMÈTRES

N°	Signification	Valeur
31		0,3
30		$\frac{1}{100} \times \frac{1}{10}$ à la sortie du multiplieur
45		$0,005 \times \frac{1}{10}$ » »
20	$\frac{\Delta H_1}{1\,000\text{ mc}}$	0,245
42	$\frac{\Delta H_2}{1\,000\text{ mc}}$	0,098
35	$\frac{\Delta H_3}{1\,000\text{ mc}}$	0,0495
21	$\frac{T_0}{1\,000}$	0,23 (alim. 10 V)
03	$\frac{T_{l'min}}{1\,000}$	0,16 (alim. 10 V)
00	»	$0,1\,413 \times 10$
15	$(CH_4)_0$	0,3 (alim. 10 V)

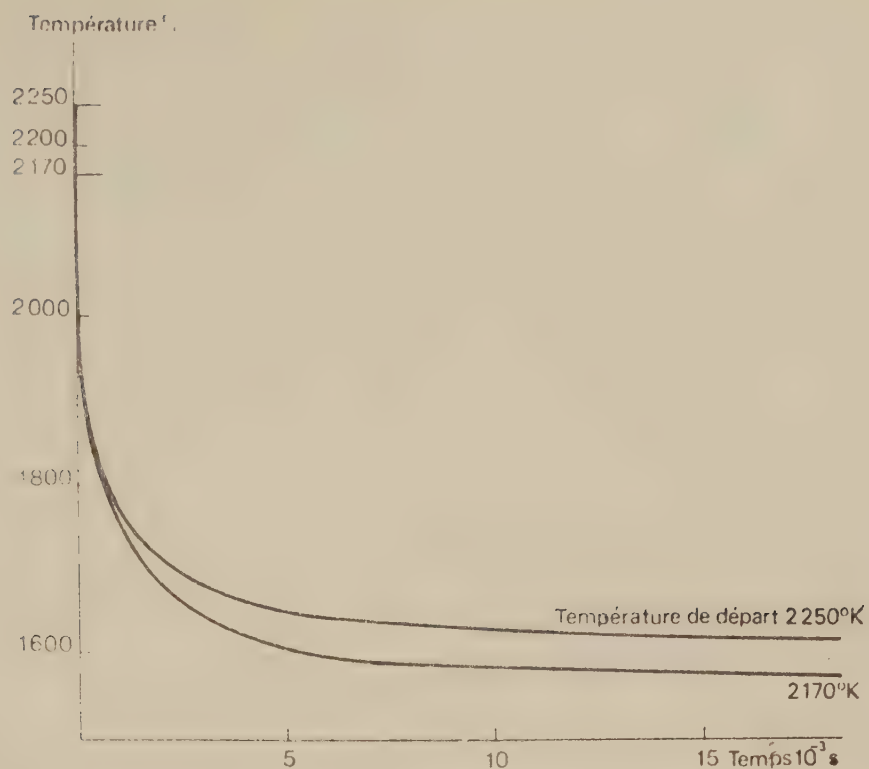


FIG.23. — Variation de la température dans les réacteurs.

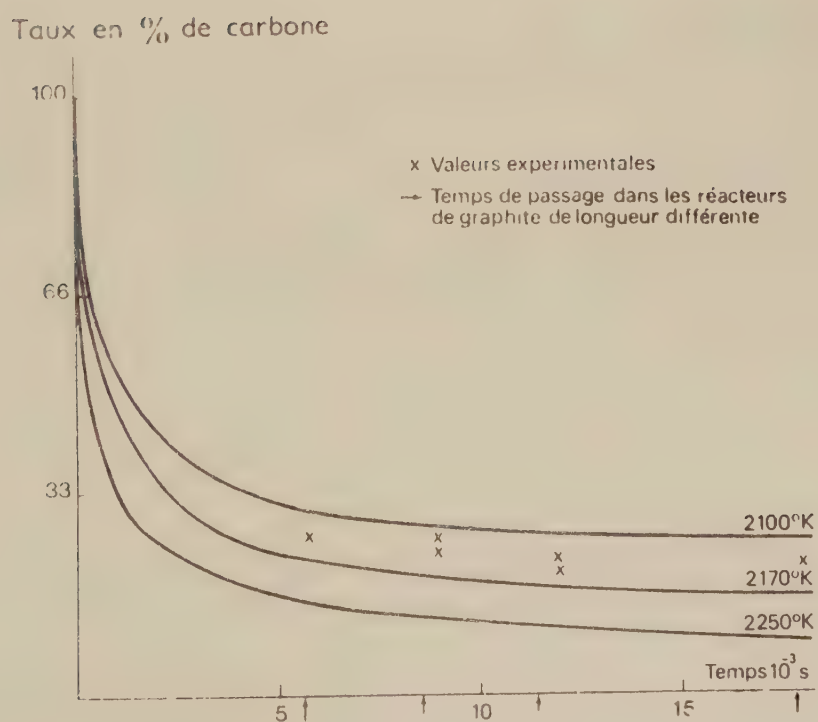


FIG.24. — Variation du taux de méthane en fonction du temps.

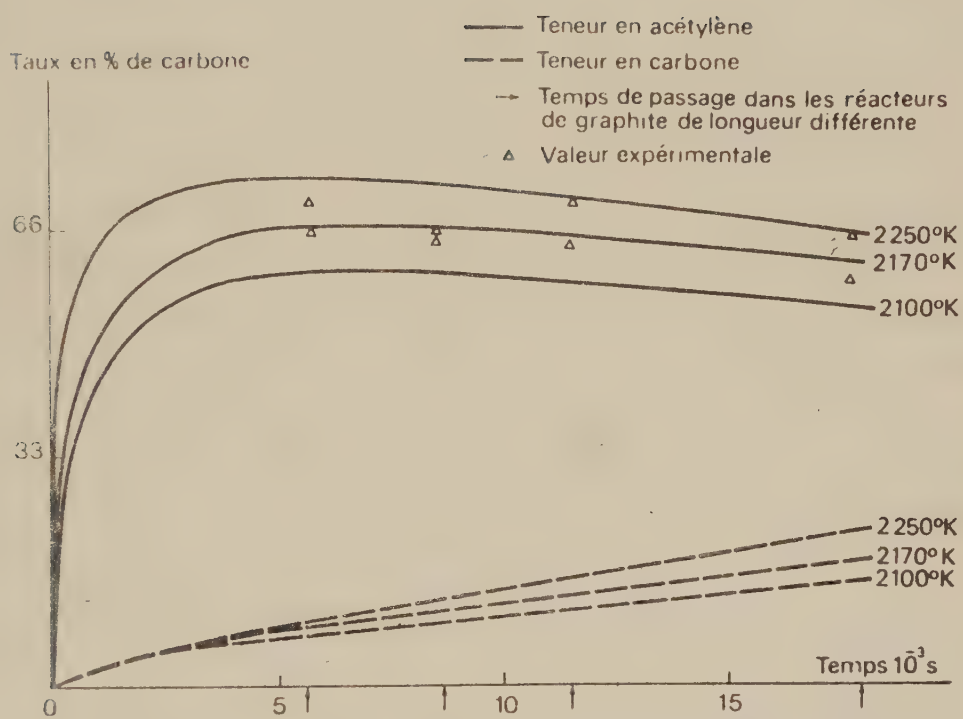


FIG. 25. — Courbe calculée. Variation du taux d'acétylène et de carbone en fonction du temps.

2) Conformément aux résultats expérimentaux, le temps de passage des gaz dans le réacteur n'est pas critique, ce qui se traduit par des concentrations en acétylène et méthane pratiquement constantes en fonction du temps (figures 23, 24, 25). Seul le noir de carbone, dont la vitesse de formation est très faible, voit sa concentration augmenter.

3) Enfin, la température de mélangeage apparaît comme le critère le plus important ; en effet, lorsque sa valeur initiale augmente de 100°C aux environs de 2000°K , la pyrolyse du méthane en acétylène augmente d'environ 8 p.100'. Ce fait à lui seul explique la diversité des résultats relevés dans la bibliographie, et la difficulté rencontrée pour comparer les expériences. Cependant, il est nécessaire de préciser que les constantes cinétiques choisies pour effectuer ces calculs correspondent à des travaux effectués aux environs de $2000 - 2500^{\circ}\text{K}$, et qu'en aucun cas on ne pourra les extrapoler à des températures supérieures. En effet, les processus radicalaires varient en fonction de la température, par conséquent l'interprétation cinétique des expériences doit être alors révisée.

Le modèle mathématique simplifié que nous avons utilisé semble valable vers 2000°K pour interpréter les mécanismes de pyrolyse du méthane en acétylène, mais les constantes cinétiques utilisées ne sont plus valables au-dessus de 2500°K . D'autre part, les hypothèses de travail concernant le réacteur, mélangeage immédiat et réacteur adiabatique, paraissent tout à fait justifiées, compte-tenu du bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux.

II - ETUDE THEORIQUE DU PROCESSUS DE TREMPE.

1) Définition de la zone de trempe.

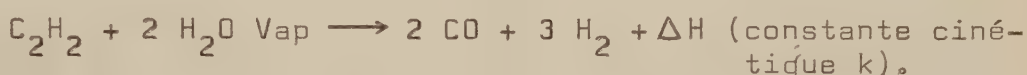
La zone de trempe peut être envisagée comme un réacteur tubulaire adiabatique qui reçoit d'une part le flux gazeux chaud contenant l'acétylène, et d'autre part l'eau

liquide froide. Au contact du gaz chaud, l'eau liquide se vaporise et l'acétylène brûle dans l'eau vaporisée pour donner de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène (réaction en phase gazeuse homogène). On peut représenter l'évolution du système selon la longueur du réacteur, par les schémas suivants : (Schéma 16).

On assiste d'une part à une vaporisation de l'eau selon la réaction :



ce qui entraîne une baisse de la température du mélange, et, d'autre part, la combustion de l'acétylène selon la réaction:



Pour définir ce réacteur, il est nécessaire d'étudier le processus de vaporisation de l'eau, les équations cinétiques du modèle, puis d'envisager les bilans matière et thermique.

a . Processus de vaporisation de l'eau.

Le processus de vaporisation de l'eau dépend de l'échange d'énergie entre la surface de l'eau et le gaz chaud . Or, la surface du film d'eau se renouvelle à une vitesse qui dépend du débit et de l'épaisseur du film. Ce dernier facteur ayant été fixé, seul le débit intervient lors de nos essais. Cependant, à la sortie de l'injecteur, le film d'eau a une forme conique qui atteint ou non les parois du réacteur. Ainsi, il faudrait distinguer 2 modes d'échange :

à contre-courant dans la partie ascendante

à courant parallèle dans la partie descendante.

En fait, pour l'étude théorique, nous avons supposé que la vaporisation de l'eau avait lieu sur la partie ascendante du film, avant qu'il atteigne la paroi du réacteur ; la vitesse de vaporisation est donc proportionnelle à la surface du film à l'exclusion des phénomènes de diffusion.

Schéma du Réacteur de Trempe

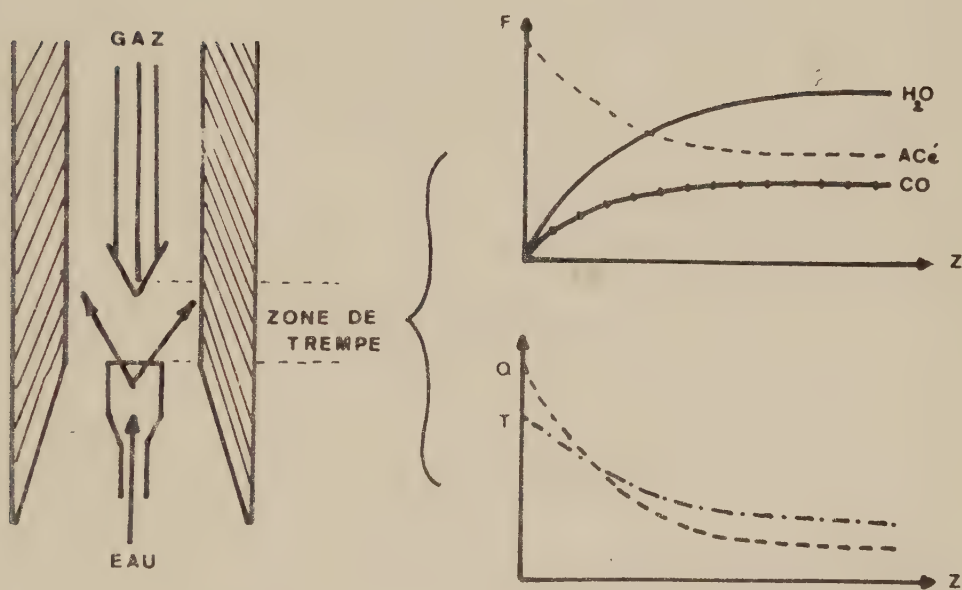


Fig.26 - Schéma du réacteur.

Enfin, nous n'avons pas tenu compte du processus de pulvérisation de l'eau qui apparaît pour de forts débits. Nous tenterons par l'analyse de la courbe débit-surface de justifier ou non ces hypothèses de départ.

Ainsi, l'équation de vaporisation de l'eau à deux termes :

l'un "K'S" représente la vitesse de vaporisation en fonction de la surface du film, avec $K' = \frac{K}{F_t V}$ c'est-à-dire le rapport de la vitesse de vaporisation au débit total de gaz (l/s).

l'autre $\frac{Q'}{\Delta H' + (T-T_0)C_e}$ la quantité d'eau qu'il

est possible de vaporiser et de chauffer à la température T du mélange.

L'apparition de l'eau se représente par l'équation

$$\frac{1}{S_r} \frac{dFe}{dz} = \text{"K'S"} \frac{Q'}{\Delta H' + (T-T_0)C_e}$$

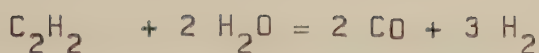
ou

$$\frac{dFe}{dz} = \text{"K'S"} S_r \frac{Q'}{\Delta H' + (T-T_0)C_e}$$

b . Equation cinétique de décomposition de l'acétylène.

La réaction de combustion de l'acétylène par l'eau a été étudiée par plusieurs auteurs (61,62) qui ont conclu à un mécanisme cinétique d'ordre 1 par rapport à chacun des constituants.

Si nous appelons x le taux d'acétylène détruit, Fe le flux d'eau (mole/s), Fa le flux de l'acétylène initial, on peut écrire :



$$(t)z \quad F_a^0 (1-x) \quad F_e - 2 F_a^0 x \quad 2 F_a^0 x \quad 3 F_a^0 x$$

avec $\frac{dC_a}{dt} = -k C_a C_e$ et $-\frac{dC_a}{dt} = \frac{F_a^0}{S_r} \frac{dx}{dz}$

(S_r étant la section du réacteur et z sa longueur).

ou $C_a = \frac{F_a^0 (1-x)}{V}$ et $v = F_t \frac{RT}{P}$

d'où $\frac{F_a^0}{S_r} \frac{dx}{dz} = \frac{k F_a^0 (1-x) (F_e - 2 F_a^0 x)}{F_T^2 \left(\frac{RT}{P}\right)^2}$;

soit $\frac{dx}{dz} = K S_r \frac{(1-x)(F_e - 2 F_a^0 x)}{F_T^2}$ avec $K = k \left(\frac{P}{RT}\right)^2$

c . Bilan matière des produits gazeux.

Le débit gazeux correspond au gaz neutre F_i , à l'ensemble des produits de décomposition de l'acétylène, et à l'eau vaporisée. Il s'écrit :

$$F_t = F_i + F_e + F_a^0 (1+2x)$$

d . Bilan thermique.

On a posé pour hypothèse que le réacteur fonctionne à pression constante et de façon adiabatique. Par conséquent, l'énergie interne du système reste constante et les modifications enregistrées proviennent d'une baisse de la température par suite de la vaporisation de l'eau liquide.

L'énergie interne de la phase gazeuse est :

$$Q' = \sum F_j C_j T = Q_0 + \Delta Q$$

(F_j flux molaire des constituants j , C_j capacité calorifique molaire des constituants j , T température en $^{\circ}\text{K}$; l'indice j : représente les constituants initiaux, l'acétylène, l'eau ...).

$$Q_0 \text{ énergie initiale} = F_a^0 C_i^0 T_i$$

$$\text{la température du mélange s'écrit : } T = \frac{Q_0 + \Delta Q}{\sum F_j C_j}$$

D'autre part, la variation d'énergie Q est due :

a - à la vaporisation de l'eau - $F_e (\Delta H' + (T - T_0)C_e)$

b - à la combustion de l'acétylène $\Delta H F_a^0 x$

soit

$$\Delta Q = \Delta H F_a^0 x - F_e (\Delta H' + (T - T_0)C_e)$$

$$T_0 = 373^{\circ}\text{K}$$

Ces deux relations définissent à tout moment la température du système et permettent de connaître l'évolution chimique du réacteur. Après des essais préliminaires, le bilan thermique a été complété en tenant compte de l'échange à la paroi.

$$\frac{dQ_e}{dz} = L C_g (T - T_0)\tau$$

L circonférence du réacteur.

C_g coefficient de transfert de chaleur à la paroi.

τ Temps de contact.

2) Résolution analogique du problème.

La résolution simultanée d'un tel système d'équations est possible par l'emploi d'un calculateur analogique. L'enregistrement des variables, température, taux d'acétylène et d'oxyde de carbone, en fonction de la température, permet une interprétation globale du fonctionnement du dispositif de trempe.

a . Rappel des équations.

$$\frac{dx}{dz} = k S_r \frac{(1-x)(F_e - 2 F_a^0 x)}{F_t^2}$$

$$\frac{dF_e}{dz} = "k'S" S_r \frac{Q_0 + \Delta Q}{\Delta H' + (T-T_0)C_e}$$

$$T = \frac{Q_0 + \Delta Q}{\sum F_j C_j}$$

$$\Delta Q = \Delta H F_a^0 x - F_e (\Delta H' + (T-T_0)C_e) - \int L C_g (T-T_0) \tau dz$$

$$K = k \left(\frac{P}{R} \right)^2 \frac{1}{T^2}$$

$$F_t = F_i + F_e + F_a^0 (1-2x)$$

b . Valeurs initiales.

capacité calorifique
des constantes j

$$C_i = 5 \text{ cal/mole}$$

$$C_a = 10,5 \text{ cal/mole}$$

$$C_e = 10 \text{ cal/mole}$$

$$C_{CO} = 7 \text{ cal/mole}$$

$$C_{H_y} = 6,5 \text{ cal/mole}$$

enthalpie $\Delta H = 8\ 000\ \text{cal/mole}$

$\Delta H' = 10\ 800\ \text{cal/mole}$

constante cinétique $\text{Log } k = 6,66 - \frac{8\ 250}{T}$

"k'S" = déterminer lors des premiers essais.

section du réacteur $S = 0,0314\ \text{dm}^2$

température initiale $T_0 = 1\ 700^\circ\text{K}$

flux initial des gaz neutres : $0,017\ \text{mole/s}$.

flux initial en acétylène : $7,1\ 10^{-4}\ \text{mole/s}$.

$L\ C_g C$ déterminé expérimentalement (10^{-3}).

(Tableau 20).

c . Schéma analogique. (tableau 16, schéma 27).

3) Exposé des résultats.

a . Détermination du facteur d'échange gaz-eau.

Pour résoudre complètement le jeu d'équations posé, il est nécessaire de connaître la valeur du terme d'échange "k'S". Pour l'atteindre, nous avons enregistré en fonction de "k'S", le taux d'acétylène consommé lorsque la température du réacteur a atteint 600°K . Le report, sur cette courbe, des valeurs expérimentales du taux d'acétylène consommé, permet d'établir une relation entre le terme d'échange "k'S" et le débit d'eau utilisé (tableau 17, figure 28).

Tableau 17

$\times$ taux de C_2H_2 décomposé %	Débit cm^3/mn	Facteur d'échange
26,5	1055	2,37
50	875	0,95
57	700	0,76
67	500	0,56

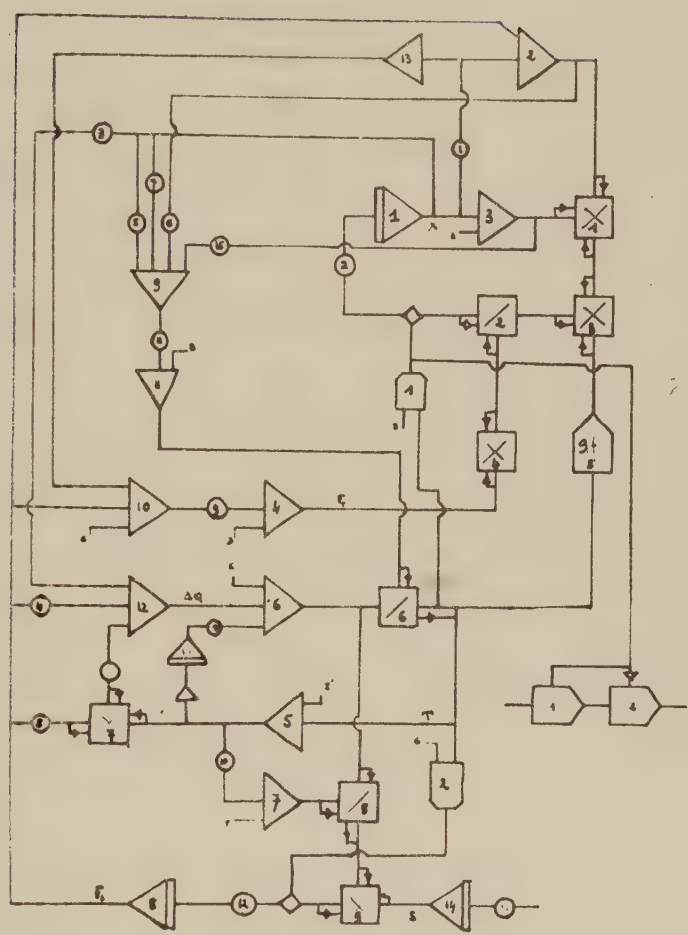


Fig. 27- Schéma Analogique.

- TABLEAU 16 -

Signification physique des éléments employés.

Potentiomètres	Conditions initiales	Amplificateurs	Multiplieurs diviseurs.gf.
1 $2F_a^0$	A 1	1 X	1 $(1-x)(Fe-2F_a^0 x)$
2 S_r	B $F_i C_i$	2 $Fe-2F_a^0 x$	2 $[U_3] / F_T^2$
3 ΔH	C F_a^0	3 $I - x$	3 $k (1-x)(Fe-2F_a^0 x)$
4 $\Delta H'$	D F_i	4 F_t	4 F_T^2
5 Ce	E Q_0	5 $T - T_0$	5 $k (T)$
6 Ce	F ΔH	6 $Q_0 + \Delta Q$	6 $Q' / \Sigma F_j C_j$
7 $2F_a^0 C_{Co}$	G $400^{\circ}K$	7 $\Delta H' + (T - T_0) C_E$	7 $FeCe (T - T_0)$
8 $2F_a^0 C_{hy}$	H $600^{\circ}K$	8 Fe	8 $Q' / \Delta H + Ce(T - T_0)$
9 $1/3$	I T_0	9 $\Sigma F_j C_j$	9 $[U_8] \times S$
10 Ce		10 $F_a^0 + Fe + 2F_a^0 x$	comparateurs
11 Cte		11 $\Sigma F_j C_j$	
12 k'		12 ΔQ	1 arrêt à $600^{\circ}K$ de X
13 Cte		13 $F_a^0 2x$	2 arrêt à $400^{\circ}K$ de Fe
14 Cte		14 S (lent)	Unités mémoires
15 $F_a^0 Ca$		15 Q_e	1 Stocke (T, X, Fe, Q, Z) à $600^{\circ}K$
			2 Stocke "

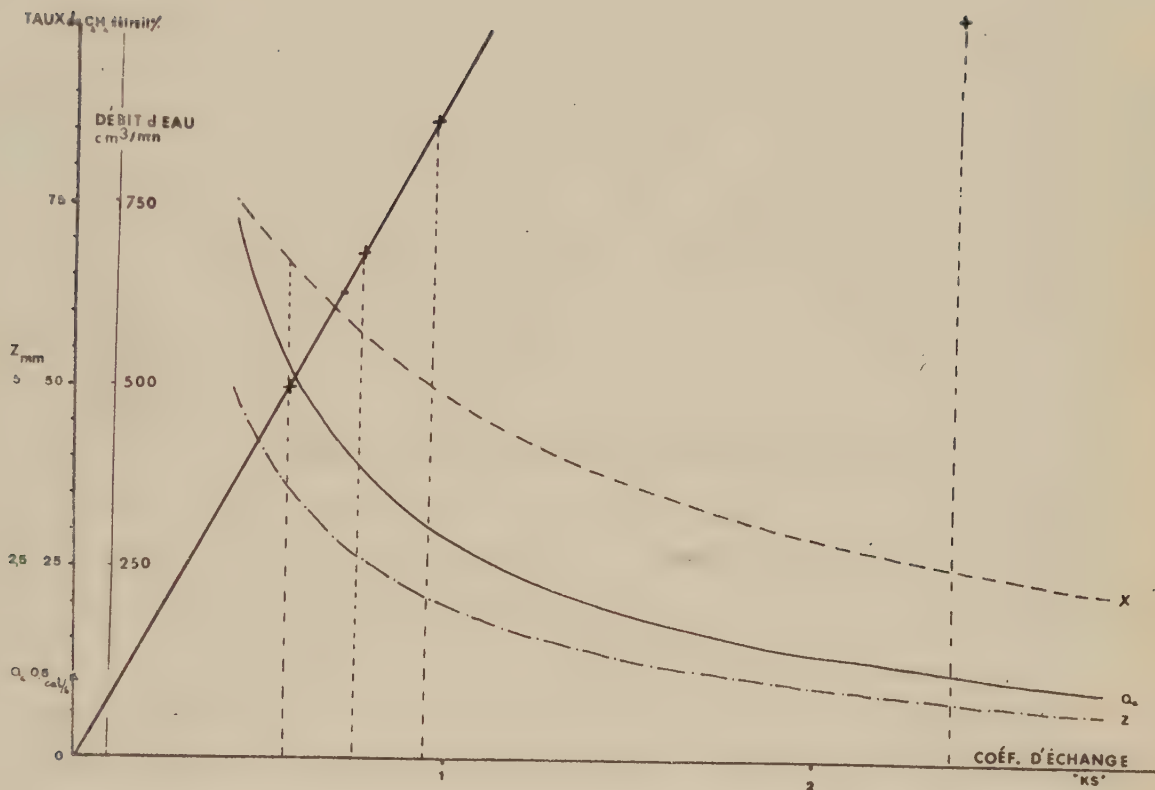


Fig. 28- Détermination du coefficient d'échange des réacteurs employés.

Ces résultats confirment les hypothèses de départ : pour les débits les plus faibles, le facteur d'échange est proportionnel au débit : seule une couche d'eau superficielle se vaporise ; par contre, aux forts débits, l'augmentation brutale de la surface de contact (donc de "K'S") doit être due à une pulvérisation de l'eau à la sortie de l'injecteur.

Pour compléter ces mesures, nous avons déterminé la longueur utile du réacteur et l'énergie évacuée par la platine : La longueur du réacteur varie entre 5 et 0,5mm pour une variation du débit dans le rapport 1 à 2. Enfin, l'énergie évacuée par les platines est minime : de 1 à 6% de l'énergie totale disponible dans les gaz chauds, ce qui justifie le critère adiabatique établi au départ.

b . Etude du profil de marche du réacteur.

A partir des résultats précédents, il est possible d'étudier l'évolution du réacteur en fonction de sa longueur pour les quatre valeurs du débit d'eau. Le tableau 18 et les figures (29, 30, 31, 32) rendent compte du profil de marche du réacteur. L'écart entre résultats expérimentaux et théoriques est faible, il provient du choix d'une valeur moyenne pour représenter le flux d'acétylène entrant dans le réacteur calculé. Enfin, le flux d'eau vaporisée a une valeur constante atteinte pour un réacteur d'autant plus court que le débit d'eau est plus fort.

c . Calcul du taux de trempe.

Le taux de trempe est défini comme le quotient du temps de contact par le nombre de degrés perdus pendant ce temps.

$$\text{soit } \theta_0 = t / T_1 - T_2 \text{ en s/}^{\circ}\text{k}$$

la vitesse de refroidissement est l'inverse du taux de trempe :

$$V_0 = (T_1 - T_2) / t \text{ en } ^{\circ}\text{k/s.}$$

- TABLEAU - 18

Débit d'eau c. $\frac{3}{mn}$	500	700	875	1050
X (taux de C_2H_2)(0-1)	0,67	0,57	0,50	0,265
Flux de CO mole/S théorique	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
expérimental	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$
Flux de C_2H_2 mole/S théorique	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
expérimental	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Flux eau mole/S	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Longueur du réac- teur mm (400°k)	5	4	3	1,25
Energie d'échange à la platine cal/S	3,5	2,6	2	0,8

- TABLEAU - 19

Surface d'échange	0,56	0,76	0,95	2,37
Débit d'eau cm ³ /mn	500	700	875	1055
Temps contact S	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Taux de trempe S/°k	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Vitesse de refroi- dissement °k/S	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$

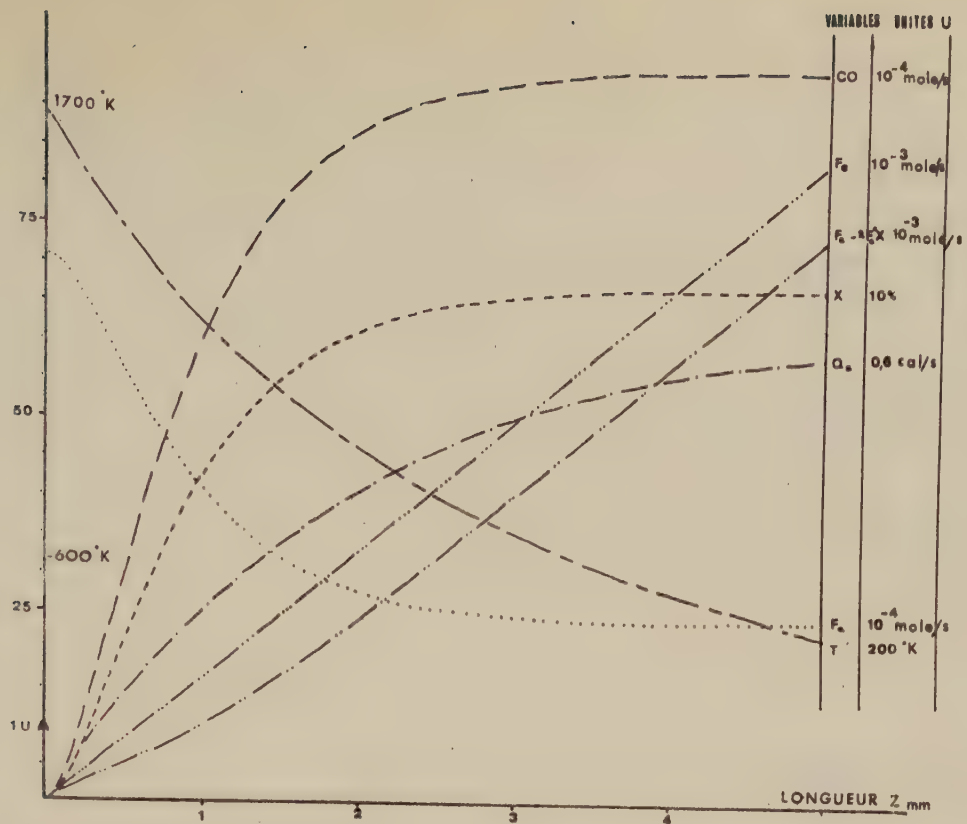


Fig. 29- Profil de marche du réacteur -
débit d'eau : 500 cm³/mn.

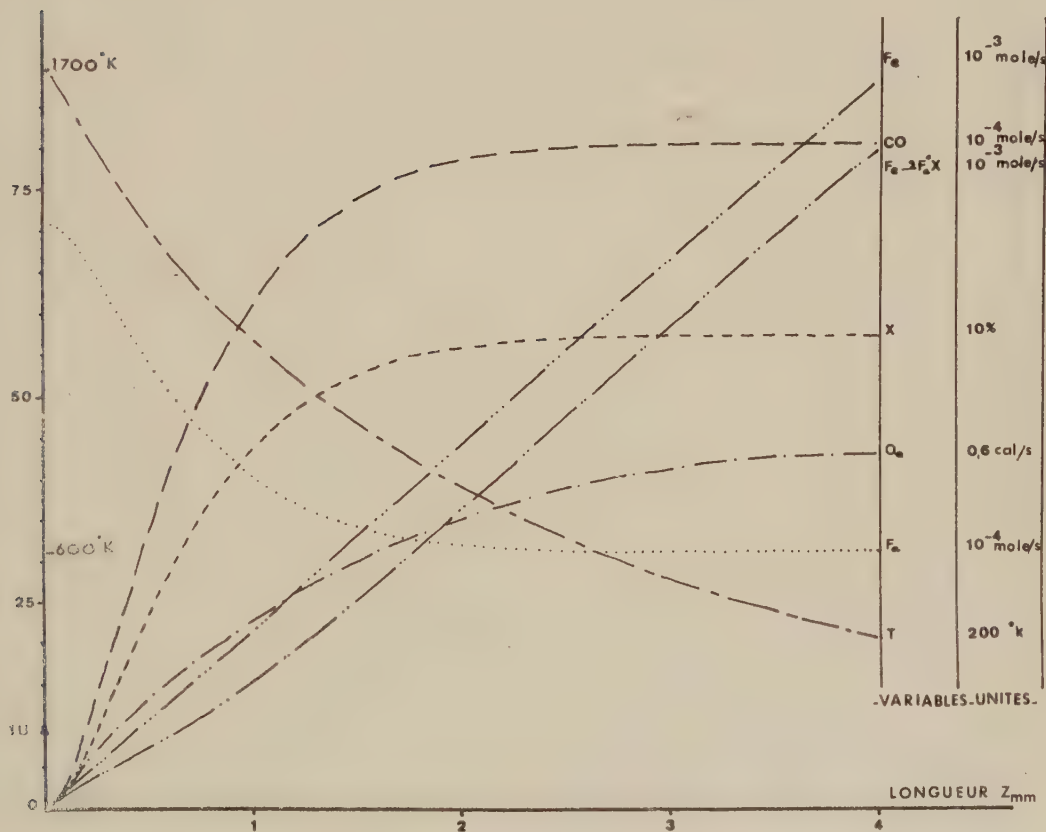


Fig. 30- Profil de marche du réacteur -
débit d'eau : 700 cm³/mn.

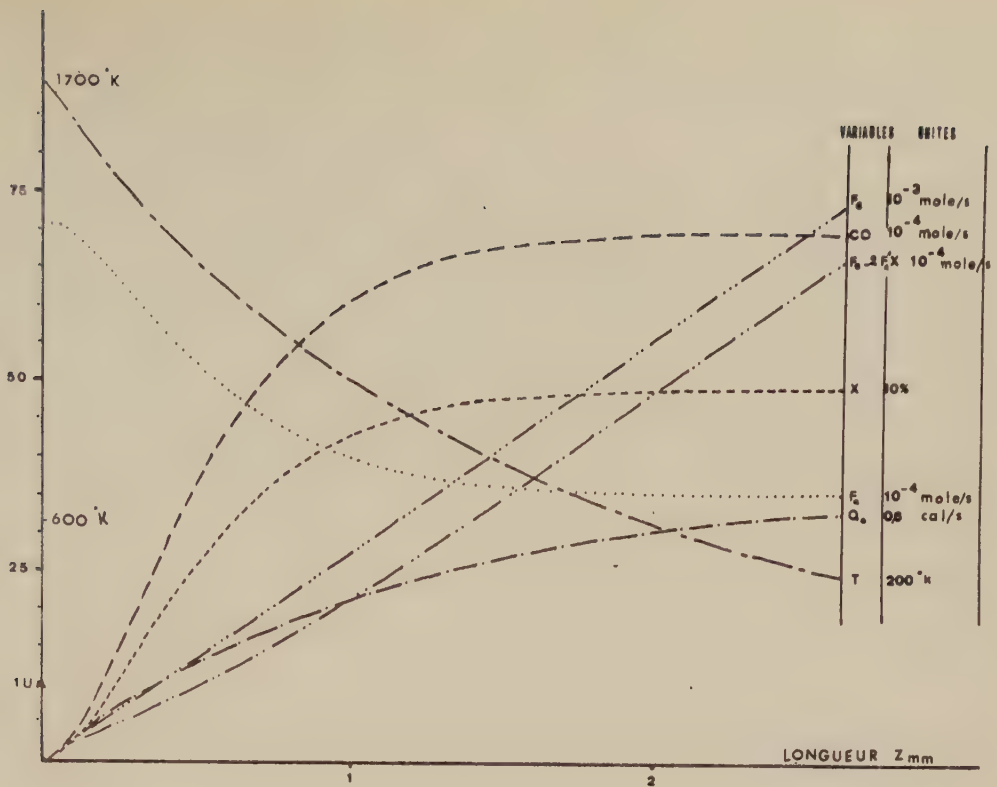


Fig. 31- Profil de marche du réacteur - ;
débit d'eau : 875 cl./mn.

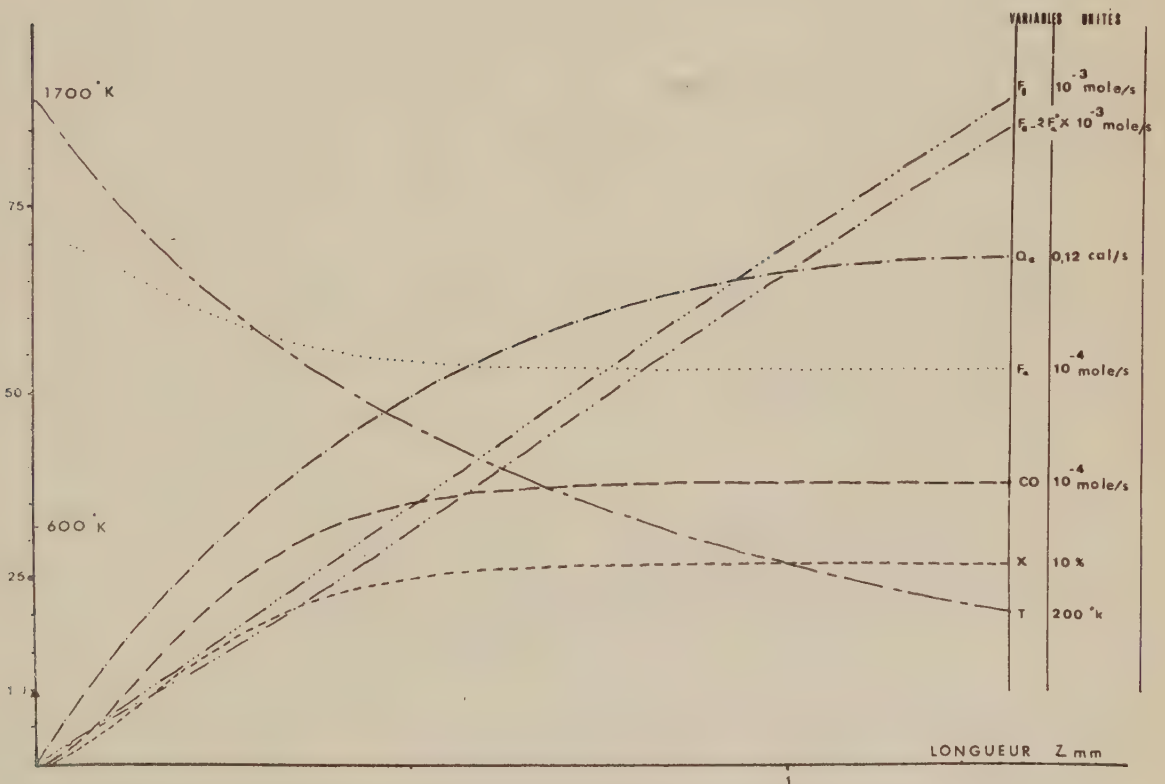


Fig. 32 - Profil de marche du réacteur
débit d'eau : 1055cm³/mn.

Pour réaliser ces calculs, il faut déterminer le temps de passage du gaz dans le réacteur de trempe, pour un refroidissement allant de 1800° à 600°k, c'est-à-dire le rapport entre la longueur du réacteur et la vitesse moyenne des gaz. La vitesse moyenne a été déterminée en fractionnant le réacteur en 20 tronçons. Pour chacun d'entre eux, nous avons calculé le nombre de moles de flux gazeux, sa température et le rapport débit/section.

Les résultats exposés dans le tableau 19 et la figure 33 permettent les conclusions suivantes :

- 1 . La vitesse de trempe est proportionnelle au facteur d'échange ; l'énergie est évacuée exclusivement par l'eau.
 - 2 . La courbe vitesse de trempe en fonction du débit souligne le phénomène de pulvérisation aux forts débits d'eau.
 - 3 . La vitesse de trempe obtenue est un peu plus faible que celle obtenue par OXLEY dans un lit fluide (50.10^6 °k/s) (44).
 - 4 . Il est intéressant de noter que la réaction chimique $C_2H_2 + 2 H_2O \longrightarrow 2 CO + 3 H_2$ apparaît comme une base de temps pour la détermination de la vitesse de trempe.
- d . Etude systématique de l'influence de la surface d'échange et de la température d'entrée des gaz chauds.

Afin de connaître les conditions limites de fonctionnement du réacteur et de situer le domaine expérimental étudié, nous avons étudié le rôle du facteur d'échange et l'influence de la température des gaz avant la trempe.

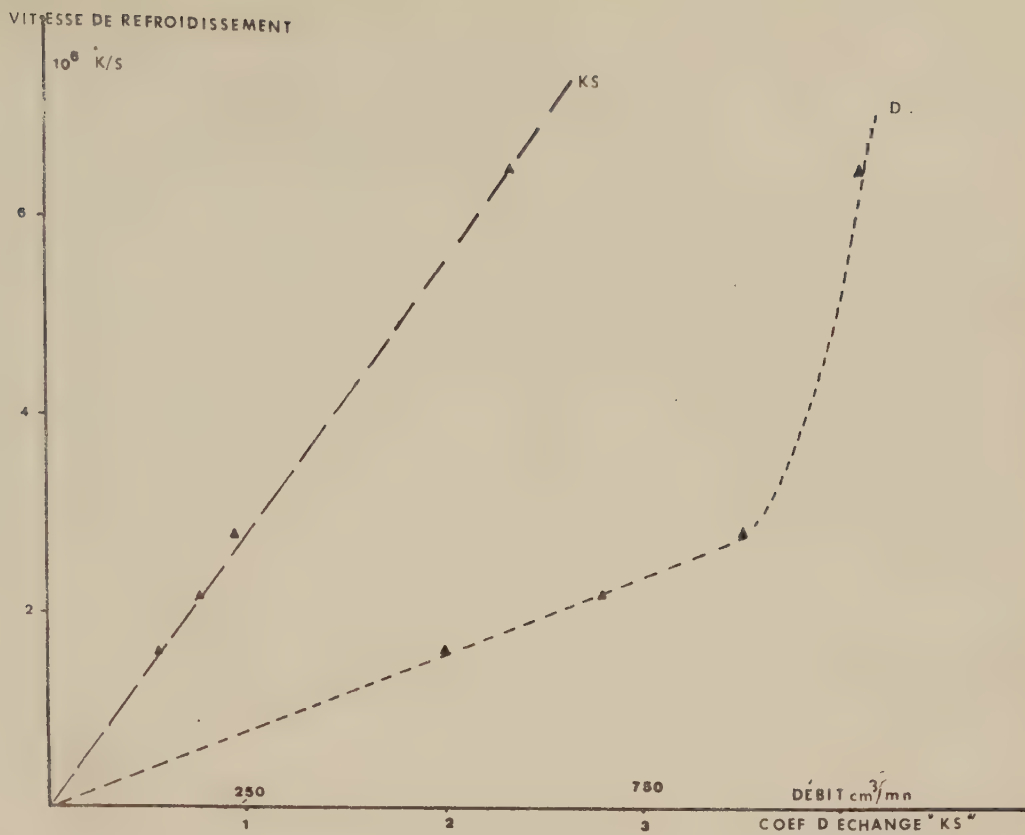


Fig. 33- Vitesse de refroidissement en fonction du coefficient d'échange "KS", et du débit d'eau.

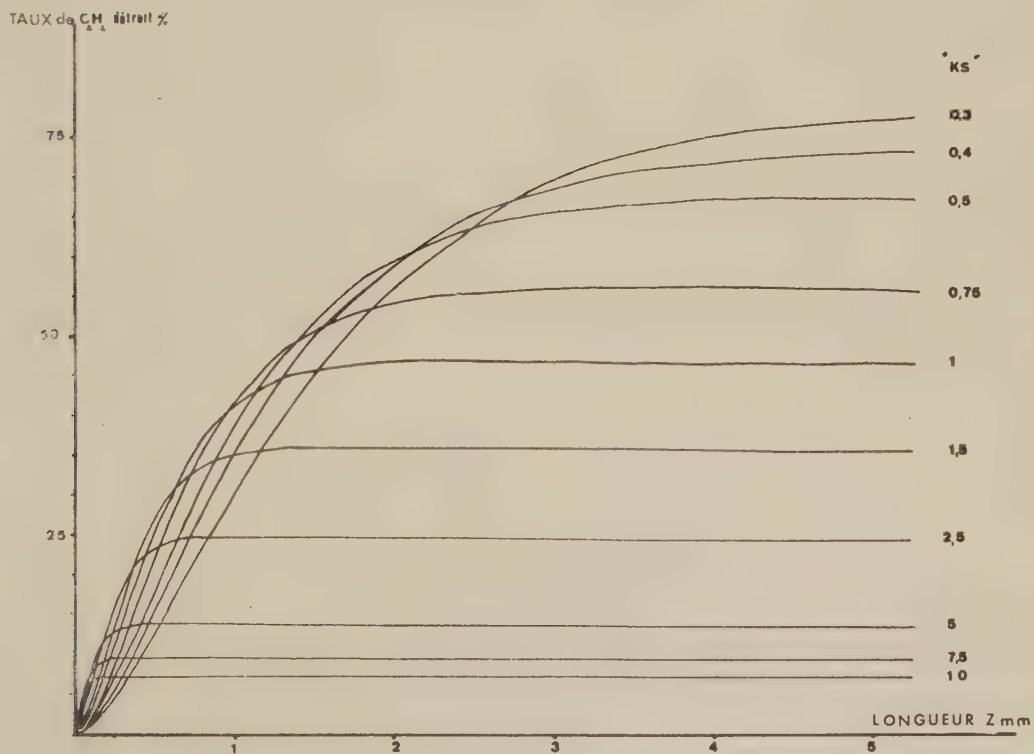


Fig. 34- Profil de marche du réacteur pour différentes valeurs du coefficient d'échange "KS".

α) Rôle du facteur d'échange.

Si la température des gaz non trempés est constante (1700°k), la variation du facteur d'échange gaz-eau (entre 0,2 et 10) se traduit par la variation du taux d'acétylène détruit de 85 à 8% (figure 34). Cette variation n'est pas linéaire (figure 35) : entre "K'S" = 0,2 et "K'S" = 2,5 , la croissance est rapide, de 85 à 20%. Au delà de "K'S" = 2,5 elle tend asymptotiquement vers zéro lorsque le facteur d'échange tend vers l'infini.

En comparant expérience et théorie, il est possible de préciser la signification physique des conditions extrêmes de travail.

.-. Un facteur d'échange très faible provoque la disparition totale de l'acétylène par combustion ; en fait, expérimentalement, cela correspond à un réacteur très long, pour lequel la paroi et les réactions secondaires devanceraient l'effet gaz-eau. Exemple : $(C_2H_2 \longrightarrow 2 C + 2 H_2)$. Enfin, un facteur d'échange nul n'a pas de signification physique dans le cadre du problème étudié.

.-. Un facteur d'échange très grand (vitesse de trempe voisine de 30.10^6 °k/s)(figure 36) élimine la combustion de l'acétylène. Cependant il n'est pas possible d'en déduire un débit d'eau puisqu'il est dû aux phénomènes de pulvérisation.

β) Rôle de la température.

Pour un facteur d'échange donné ("K'S" = 1), un accroissement de 100°K de la température du gaz produit une augmentation des quantités d'eau vaporisée et d'acétylène détruit (+ 3%). Ce phénomène s'accroît si la trempe est moins efficace ("K'S" = 0,5 + 5%). Cependant, une élévation de la température d'entrée dans le réacteur de trempe correspond à une mauvaise utilisation de l'énergie disponible pour

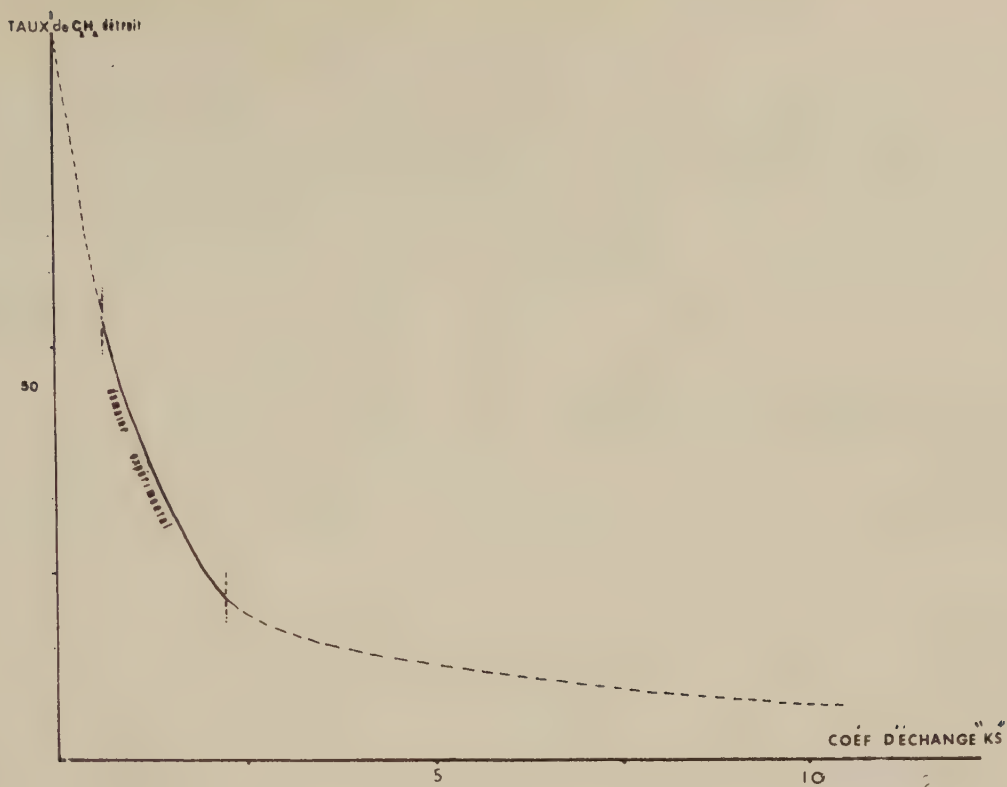


Fig. 35- Taux d'acétylène détruit en fonction du coefficient d'échange "KS".

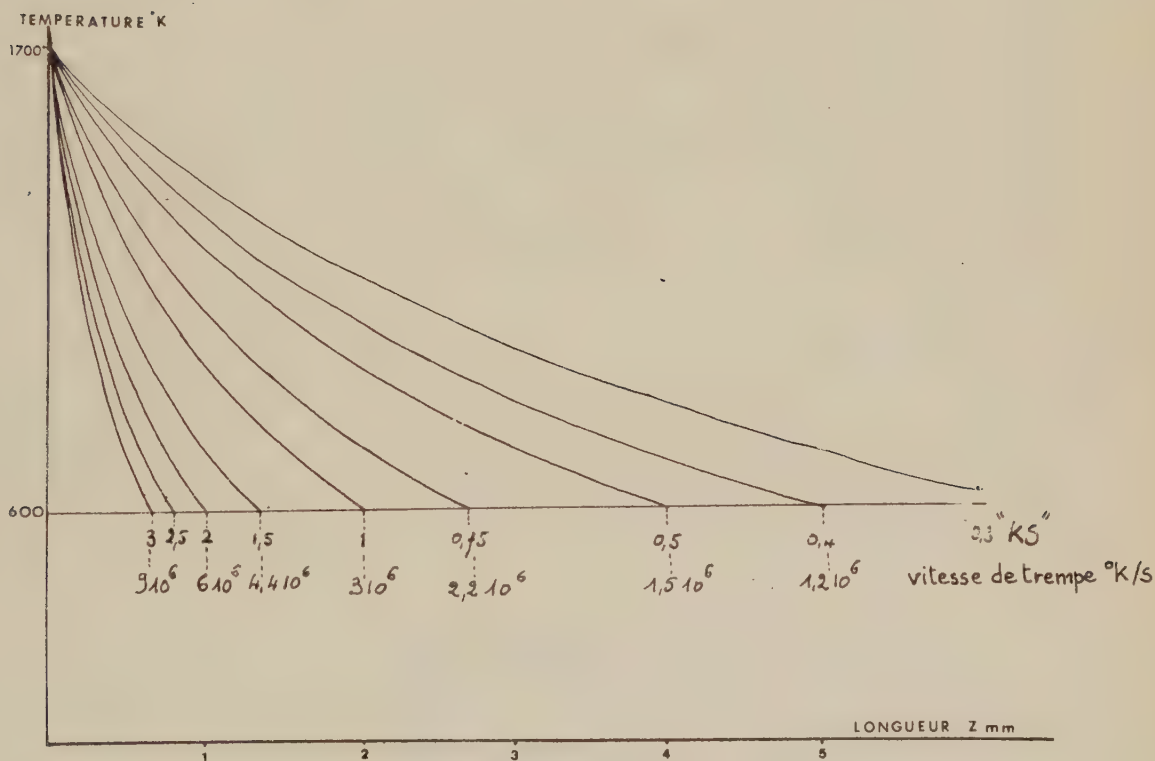


Fig. 36- Profil de température du réacteur pour différentes valeurs des coefficients d'échange "KS".

la transformation méthane-acétylène. Une amélioration de la trempe exige un emploi optimal de l'énergie présente dans le réacteur de pyrolyse.

Remarque.

L'interprétation de la trempe pourrait être complétée en tenant compte, aux faibles débits d'eau, de la décomposition de l'acétylène en carbone, et de la chaleur absorbée pour chauffer l'eau de 20 à 100°C.

Cette étude théorique nous a permis de suivre le profil de fonctionnement du réacteur de trempe et surtout d'interpréter l'échange de chaleur gaz-eau. D'autre part, par le calcul de la vitesse de trempe, nous avons mesuré l'efficacité du dispositif employé, et relevé dans le cas des forts débits d'eau, l'amélioration apportée par le phénomène de pulvérisation d'eau.

Ainsi, une bonne conservation de l'acétylène exige d'une part une température faible des gaz d'entrée (à la limite de la stabilité thermique de l'acétylène), et d'autre part une pulvérisation d'eau importante pour augmenter l'échange de chaleur et éliminer la combustion de l'acétylène.

D'une façon plus générale, il est intéressant de noter que la réaction chimique acétylène-eau est une base de temps qui permet de suivre cinétiquement l'évolution de l'échange thermique et par conséquent de traduire les phénomènes de la trempe.

CONCLUSION.

Les résultats expérimentaux de la pyrolyse du méthane dans le plasma confirment à 2000°k comme à 3000°k, le rôle de la trempe pour l'obtention d'un taux élevé d'acétylène. Cependant, l'introduction d'hydrogène n'améliore plus le rendement de la réaction comme c'était le cas vers 3000°k ;

toutefois, il évite la combustion de l'acétylène par l'eau. Enfin, le rôle catalytique joué par la nature des parois, peut être considéré comme important : néanmoins, l'altération de l'état de surface ne permet pas de conclure à son efficacité sur des essais de longue durée.

L'étude théorique de la pyrolyse du méthane dans un réacteur a été effectuée sur un calculateur analogique. Les conclusions obtenues et leur bon accord avec les résultats expérimentaux montrent le rôle primordial joué par la température de mélangeage sur le rendement de la transformation méthane-acétylène, alors que le temps de passage des gaz dans le réacteur n'est pas critique.

L'étude mathématique du processus de trempé à l'eau et sa simulation sur calculateur, permettent d'interpréter l'échange de chaleur gaz-eau et d'en mesurer les conséquences sur le taux d'acétylène produit. Enfin, le calcul de la vitesse de trempé et sa comparaison avec celle obtenue par les lits fluides montrent l'importance des réactions secondaires au cours de cette étape : la trempé contrôle la production d'acétylène.

Tableau 20

SIGNIFICATION DES SYMBOLES

a	acétylène
C	capacité calorifique molaire (cal/mole)
C _g	coefficient de transfert à la paroi
e	eau
F(i,e,a,t)	flux molaire de i,e,a,t (mole/s)
Δ H	enthalpie de combustion de l'acétylène cal/mole
Δ H'	enthalpie de vaporisation de l'eau cal/mole
H _y	indice hydrogène
i	constituants gazeux initiaux
j	indice des constituants du mélange (acétylène, hydrogène, CO...).
k	constante cinétique de la réaction l mole ⁻¹ s ⁻¹ .
K	constante cinétique définie dans le texte
L	circonférence du réacteur (dm)
P	pression (atm)
Q ₀	énergie initiale du milieu gazeux (cal)
Δ Q	variation d'énergie du milieu gazeux (cal)
Q'	énergie interne du milieu gazeux (cal)
dQ _e	perte d'énergie à la paroi
R	constante des gaz parfaits
S	surface du film d'eau
S _r	section du réacteur dm ²
T	température du milieu gazeux en °k
T ₀	température initiale du milieu en °k
(t)	indice pour désigner le flux total
τ	temps de contact
τ ₀	taux de trempe s/°k
V ₀	vitesse de refroidissement °k/s
V	volume molaire
x	taux d'acétylène décomposé
z	longueur du réacteur

- CHAPITRE III -

ETUDE DU PROCEDE DE PYROLYSE DU METHANE
SOUS BASSE PRESSION DANS UNE DECHARGE
LUMINESCENTE EN REGIME ANORMAL.

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents la pyrolyse du méthane dans des plasmas d'argon, a été étudiée dans l'intervalle de température de 2000° à 4000°k. Les résultats obtenus ont montré le rôle primordial du mode de trempe et l'influence de l'hydrogène pour l'obtention d'un rendement élevé en acétylène (2,3).

L'emploi des décharges luminescentes pour étudier cette même transformation se justifie pour deux raisons : d'une part, elles permettent de travailler sur un milieu chimique bien défini indépendant de tout gaz neutre ; d'autre part, les conditions de température et de pression de ces décharges autorisent l'emploi de matériaux traditionnels, tels que le verre, pour la réalisation de l'appareillage.

Au cours de ce travail nous avons étudié le mécanisme et le rendement de la transformation méthane-acétylène. Les différents facteurs envisagés au cours des essais à haute température (énergie induite par litre de méthane, rôle de la paroi de trempe, influence de l'hydrogène) sont à nouveau examinés, ainsi que l'aspect économique de l'emploi des décharges électriques pour la préparation d'acétylène à partir du méthane (1, 4). Enfin, nous montrons l'avantage de cette

technique pour la valorisation de produits bruts tels que le méthane, ou l'élaboration directe de produits de synthèse.

L'exposé comprend quatre parties : la première définit les caractéristiques des décharges luminescentes employées ; la deuxième présente le travail expérimental ; la troisième, consacrée à la partie théorique, comprend l'étude thermodynamique et l'exposé des mécanismes radicalaires proposés pour la transformation $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_2$ dans les décharges luminescentes ; enfin la quatrième traite de l'aspect économique de cette technique.

PREMIERE PARTIE.

LES DECHARGES LUMINESCENTES.

I - DEFINITION.

La nature des décharges électriques à travers les gaz dépend d'une part des caractéristiques de la source d'électricité (intensité, voltage et fréquence), et d'autre part de la pression et du débit des réactifs gazeux.

Les divers types de décharges continues peuvent être classés en fonction de l'intensité du courant selon la figure [37]. Ces définitions ont été établies pour des installations à électrodes ; nous les utiliserons par analogie pour les dispositifs haute fréquence (34, 71, 85).

Zone A : Décharge sombre ou décharge de TOWNSEND.
Elle correspond à un passage de courant très faible entretenu par la multiplication des décharges électriques au sein du gaz.

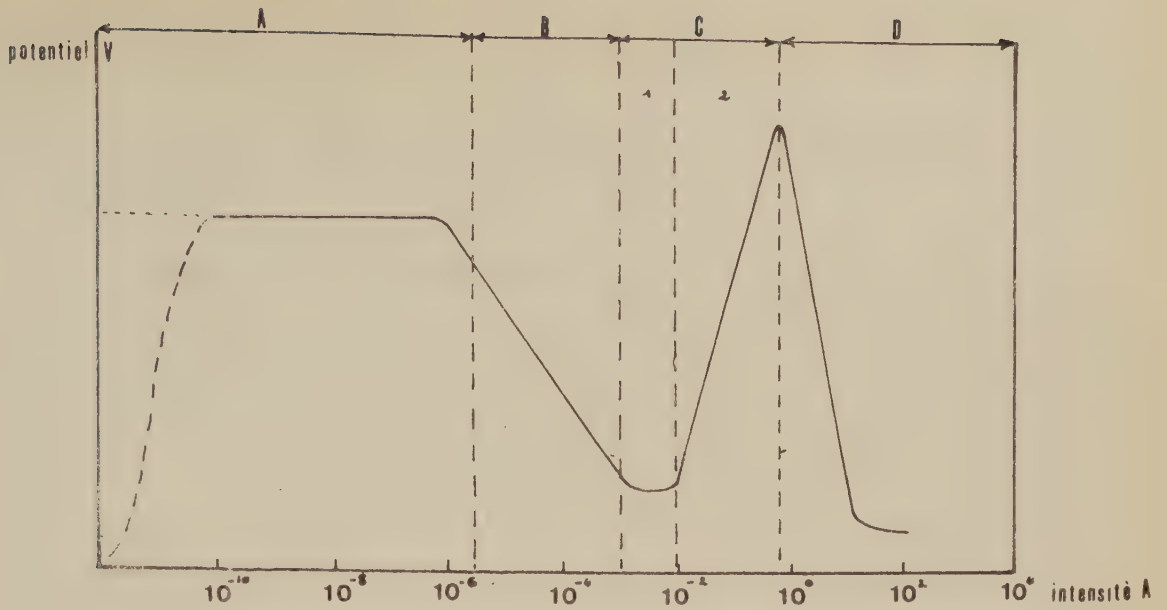


Fig. 37- Courbe potentiel intensité dans une décharge électrique en milieu gazeux (d'après DRUVESTYEN et PENNING).

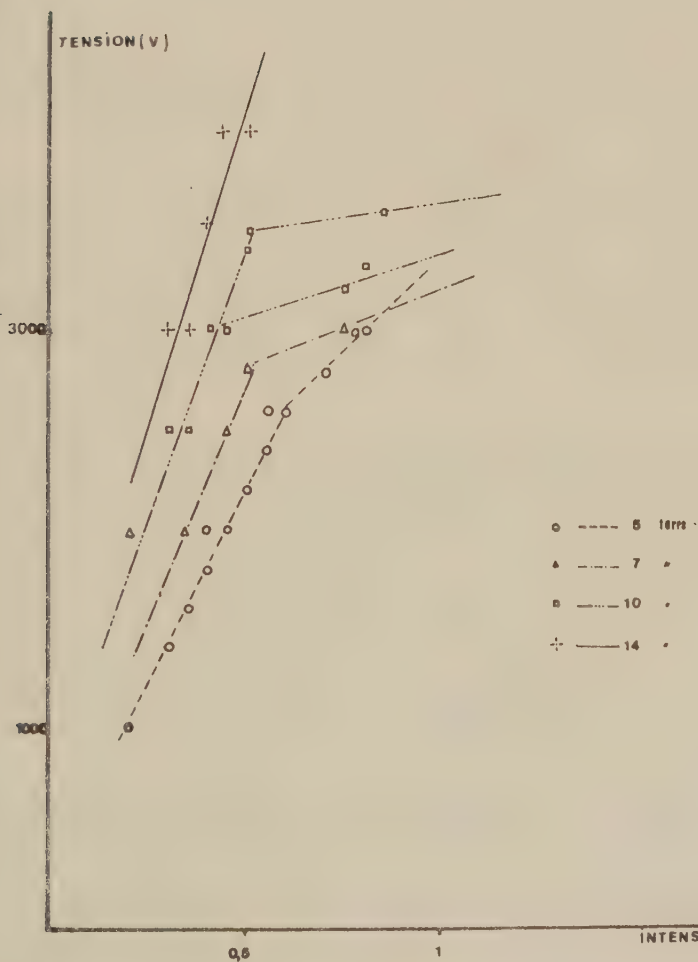


Fig. 38- Courbes expérimentales potentiel intensité pour différentes pressions de méthane dans le réacteur.

Zone B : Zone de transition.

Zone C : Décharges luminescentes : elles apparaissent lorsque le courant d'une décharge de TOWNSEND croît, et pour une tension supérieure ou égale au potentiel d'ionisation. Il est possible de distinguer deux régimes : un régime normal (1) et un régime anormal (2) dont la différence apparaît sur les courbes ($V - I$). La couleur de la lumière émise par ces décharges varie avec le gaz et dépend des radicaux présents dans le milieu.

Zone D : Décharge d'Arc. Elle se caractérise par une forte densité de courant qui s'accompagne d'un pincement du plasma et d'une émission lumineuse très intense.

II - DOMAINE DE TRAVAIL CHOISI.

Afin de caractériser la zone de travail choisie, nous avons tracé les courbes tension-intensité (figure 38) pour différentes pressions de méthane dans le réacteur ; leur comparaison avec la figure (37) permet de situer deux types de décharges.

1) Les décharges luminescentes anormales pour lesquelles le potentiel et l'intensité croissent simultanément. Ces décharges dans le méthane se caractérisent par un brillant fuseau blanc à faibles gerbes violacées. Cette coloration indique la présence de radicaux CH ; la nuance violacée est due à la présence d'hydrogène activé (10, 11).

2) Les décharges de type arc, qui débutent avec la rupture de pente des courbes intensité-potentiel. Elles se caractérisent par une brutale augmentation de la puissance induite et par un pincement du plasma sous forme d'une colonne étroite et lumineuse. Nos expériences ont été faites dans ces deux types de décharges.

III - TEMPERATURE ELECTRONIQUE ET TEMPERATURE MOYENNE DES DECHARGES.

Les flux gazeux à basse pression soumis aux décharges électriques luminescentes se caractérisent par une ionisation faible, (degré d'ionisation 10^{-6*}), par une température électronique élevée, mais surtout par une faible température ionique du milieu. Etant donné qu'il est difficile d'attribuer a priori à l'une ou l'autre de ces données l'évolution chimique du milieu, nous avons choisi de calculer la température électronique du gaz et de mesurer par thermocouple la température moyenne ionique du milieu.

* degré d'ionisation : rapport du nombre de charges par cm^3 au nombre de molécules par cm^3 .

1) Température électronique du gaz.

Elle permet d'estimer le niveau énergétique moyen des électrons libres dans la zone de décharge. La relation de Von ENGEL (85), appliquée au plasma obtenu par une décharge électrique haute fréquence, permet de calculer la température électronique du gaz :

$$\left[\frac{eV_i}{K T_e} \right]^{-1/2} \exp \left[- \frac{eV_i}{K T_e} \right] = 1,16 \cdot 10^7 \text{ (c.p.r.)}^2$$

e = charge de l'électron

T_e = température électronique °K

V_i = potentiel d'ionisation du gaz (13,12 volts)

r = rayon du tube à décharge (5 cm)

P = pression dans le tube (en torrs)

c = constante dépendant de la nature du gaz
(10^{-2} à $4 \cdot 10^{-2}$)

K = constante de PLANCK.

La figure 39 représente l'évolution de la température électronique en fonction du produit (c.P.r.) c'est-à-dire en fonction des conditions de travail. Nous y avons fait figurer le domaine opératoire afin de préciser la température électronique des plasmas employés.

Les valeurs de la température électronique du gaz et de l'énergie moyenne des électrons (E en électron-volts) sont reportées dans le tableau 21.

P. Torrs	C	c.P.r.	Te °K	E(ev)
20	$4 \cdot 10^{-2}$	4	18 000	2,3
5	10^{-2}	0,25	28 000	2,6

Tableau 21

Nous verrons au cours de l'interprétation cinétique la possibilité de tenir compte de l'énergie acquise par les électrons pour l'interprétation des mécanismes radicalaires.

2) Température moyenne du milieu.

Afin de rattacher nos expériences aux données classiques de la thermodynamique, il était nécessaire d'évaluer la température moyenne du milieu chimique. Les mesures effectuées par thermocouples et pyrométrie optique ont été reportées sur la figure (40). Elles rendent compte de la variation linéaire de la température en fonction de l'énergie induite exprimée en calorie par litre de méthane, phénomène déjà noté par d'autres auteurs (21, 50, 51). D'autre part, l'introduction d'hydrogène dans le milieu chimique se traduit, pour une même énergie induite, par une diminution de la température du milieu.

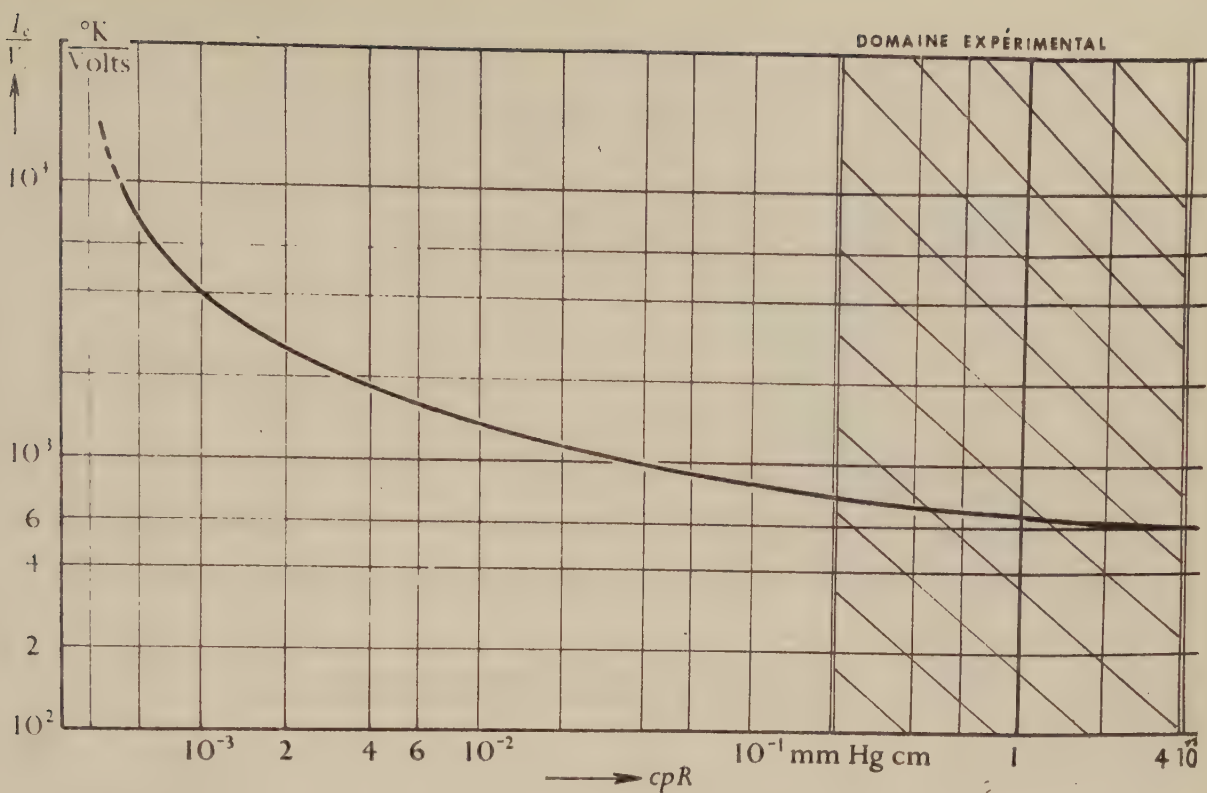


Fig. 39- Température électronique en fonction des conditions de travail : cpR (d'après Von ENGEL).

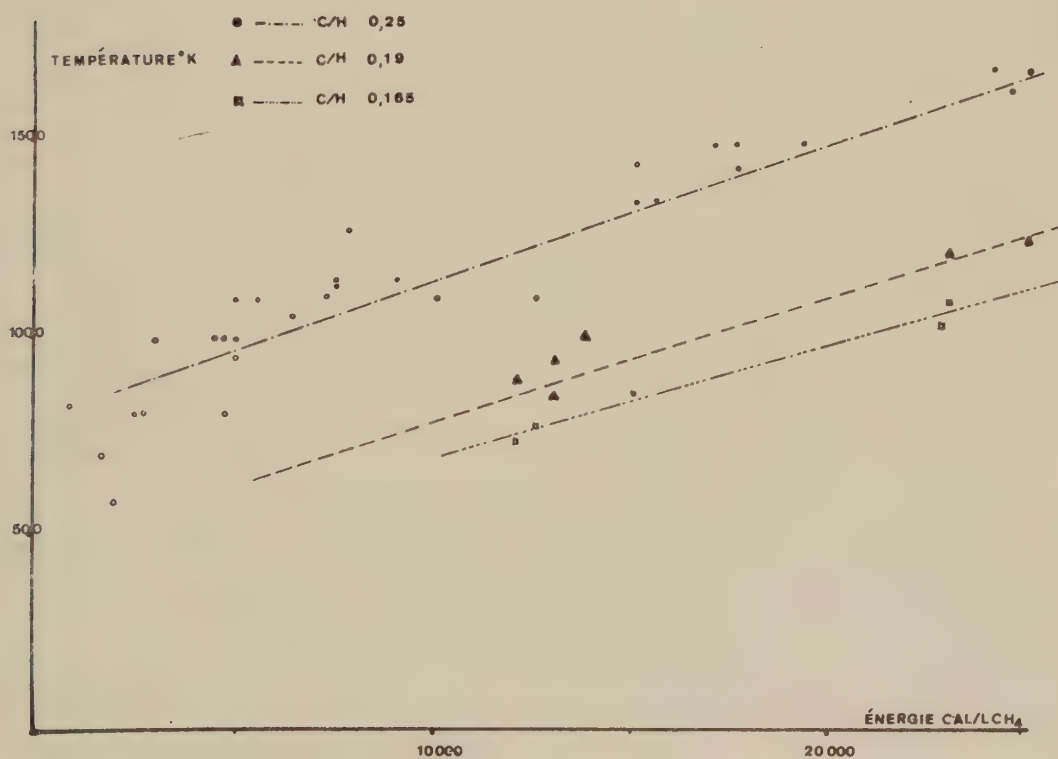


Fig. 40- Variation de la température moyenne du gaz en fonction de l'énergie induite.

DEUXIEME PARTIE.

TRAVAIL EXPERIMENTAL.

I - APPAREILLAGE.

Le dispositif expérimental comprend trois parties : le générateur haute fréquence, le réacteur chimique et le groupe de pompage avec les appareils de mesure (figure 41).

1) Le générateur haute fréquence.

C'est un oscillateur radio, oscillant à la fréquence imposée de 38 méga Hertz, et délivrant une puissance de sortie de 3,5 KW maximum sous une tension variable de 0 à 5 000 volts. Le courant électrique est dissipé dans le réacteur par une self de 4 spires de cuivre, concentrique au tube de décharge.

2) Le réacteur chimique.

Il se compose d'un tube de verre de diamètre intérieur 100mm et de longueur 1000mm, disposé verticalement. L'extrémité inférieure du réacteur reçoit le méthane par l'intermédiaire d'un débitmètre et d'une vanne à aiguille ; l'extrémité supérieure reliée aux pièges et au groupe de pompage, permet l'évacuation des gaz produits.

La zone réactionnelle, ou plasma, est comprise entre les 4 spires de la self et le dispositif de trempe. L'aspect du plasma dépend de l'énergie induite ; ainsi, il se présente soit sous forme d'un fuseau blanc ayant une couronne violacée, soit sous forme d'une colonne étroite très lumineuse et de couleur jaune.

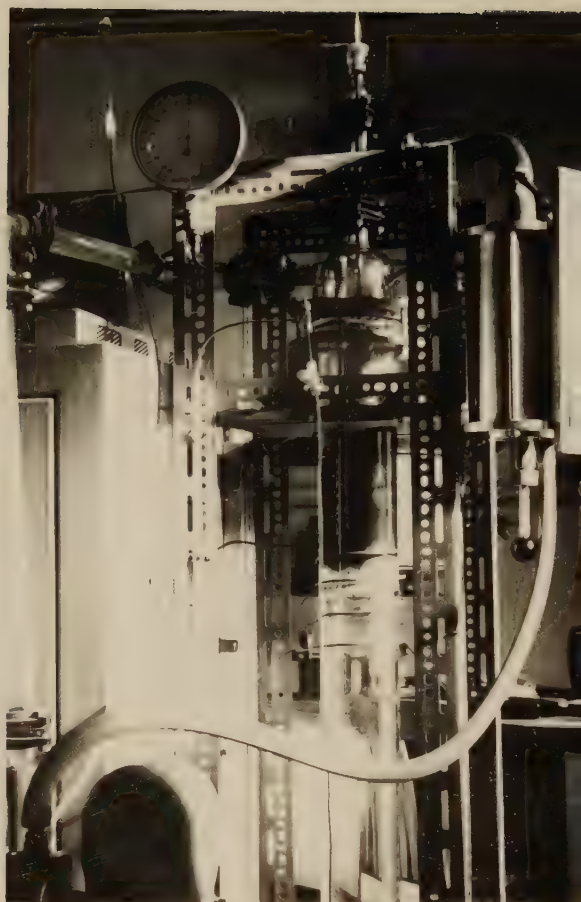
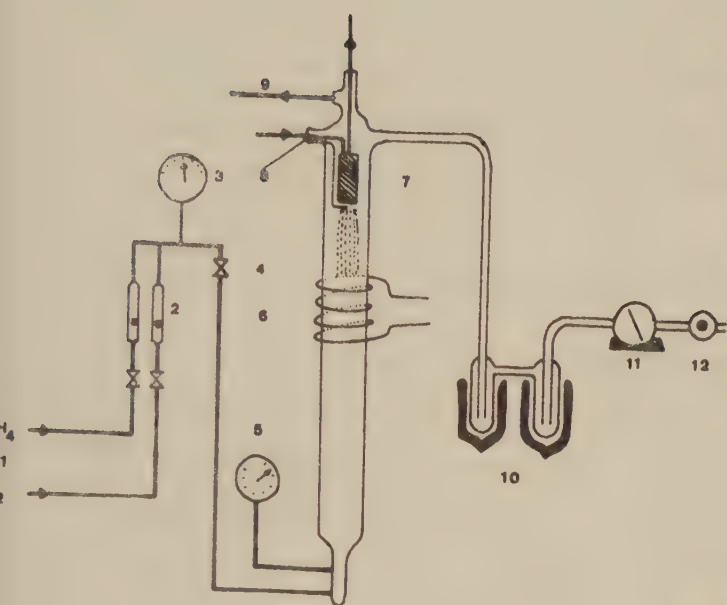


Fig.41 - Schéma de l'appareillage

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1 Alimentation en gaz. | 7 Dispositif de trempe. |
| 2 Débitmètre. | 8 Thermocouple. |
| 3 Manomètre. | 9 Zone de prélèvement des gaz. |
| 4 Vanne à aiguille. | 10 Piège à la température de l'azote liquide. |
| 5 Manomètre à membrane. | 11 Pompe à vide. |
| 6 Self inductrice de 4 spires. | 12 Compteur volumétrique. |

La trempe du plasma est réalisée par une paroi (carbone ou nickel) refroidie à l'eau. Ce dispositif vise à limiter l'effet des réactions secondaires susceptibles de modifier la nature et la composition des espèces chimiques en équilibre à haute température. Cependant, cette paroi joue également un rôle de masse électrique vis-à-vis du plasma, et celui-ci tend alors à "s'accrocher" à cette paroi refroidie, ce qui accentue l'efficacité de la trempe.

3) Le groupe de pompage et les moyens de mesure.

Le groupe de pompage assure la circulation du méthane sous basse pression. Il permet de travailler entre 5 et 20 Torr (pression mesurée au manomètre à membrane) pour un débit de méthane variant de 1 à 4 l/mn. Ce groupe est protégé par un jeu de deux pièges, maintenus à la température de l'azote liquide, pour recueillir les fractions liquides ou solides. Enfin, au delà de la pompe, un compteur volumétrique permet de mesurer le débit gazeux lorsque les pièges sont hors circuit.

II - PRINCIPE DES MANIPULATIONS.

Au début de chaque expérience, le réacteur est purgé des gaz résiduels et le méthane est introduit à un débit variant entre 1 et 3 l/mn, auquel correspond une pression de 5 à 14 Torr. La décharge électrique est alors amorcée à la puissance choisie et reste constante pendant la durée de la manipulation (10 à 40 mn). La mesure des paramètres : température, débit de sortie, pression, l'analyse de la composition chimique du milieu gazeux, et l'identification des produits liquides et solides, permettent d'accéder aux mécanismes responsables de la transformation méthane-acétylène.

III - INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE RENDEMENT DE LA TRANSFORMATION METHANE-ACETYLENE.

Les expériences préliminaires ont mis en évidence l'importance des paramètres suivants ; puissance électrique induite, pression et débit de méthane dans le réacteur, nature de la paroi de trempe et rôle de l'hydrogène. Nos expériences ont pour but de justifier l'influence et le rôle de chacun de ces paramètres sur le rendement en acétylène.

Remarque.

On appelle puissance induite la puissance électrique consommée par la décharge à l'exclusion des pertes à vide.

1) Rôle de la puissance induite.

Comme nous l'avons déjà indiqué, pour un même débit de méthane, l'augmentation de la puissance induite modifie de façon importante l'aspect de la décharge électrique : d'une décharge luminescente pour de basses énergies, on passe à une décharge de type arc à puissance induite élevée. Cette modification d'aspect de la décharge dépend donc de la puissance et du débit de méthane. Pour unifier les résultats, l'étude a été réalisée en calculant pour chaque expérience l'énergie induite par litre de méthane. Les résultats obtenus, résumés dans le tableau (22) et les figures (42, 43, 44), permettent les conclusions suivantes :

1) Le taux d'acétylène formé croît avec l'énergie disponible par litre de méthane (cal/litre CH_4). Il existe un seuil d'énergie (2000 cal/litre CH_4) pour que la pyrolyse apparaisse ; il correspond à l'énergie minimale nécessaire pour que l'ionisation s'amorce dans le méthane. D'autre part, il existe un palier de rendement vers les hautes énergies ;

- TABLEAU 22 -

Pyrolyse du méthane avec trempe sur une paroi de Nickel

Pression Initiale Torrs	5	5,2	5,2	5	5,2
Pression de travail Torrs	6,3	10	9	8,4	9,8
Débit d'entrée l/mn	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0
Débit de sortie l/mn	1,35	1,45	1,55	1,8	1,85
Energie cal/litre de CH ₄	8340	10200	15000	15300	24600
Température °K	800	1100	1350	1450	1650
Type de décharge	Zone C	Zone C	Zone C	Zone C	Zone D
Taux CH ₄ %	58	48	37	33	3%
Taux C ₂ H ₂ %	19	35	48	64	95
Taux C ₂ H ₄ %	13(avec C ₂ H ₆)	9(avec C ₂ H ₆)	6		
Taux de C%	10	8	9	3	2
Energie consom- mée kwh/kg C ₂ H ₂	86	60	60	47	48

Remarque : l'énergie exprimée en cal/litre de méthane correspond à l'énergie induite au niveau de la self ; elle ne correspond pas à l'énergie disponible puisqu'il faudrait pouvoir évaluer les pertes par rayonnement, convection etc... .

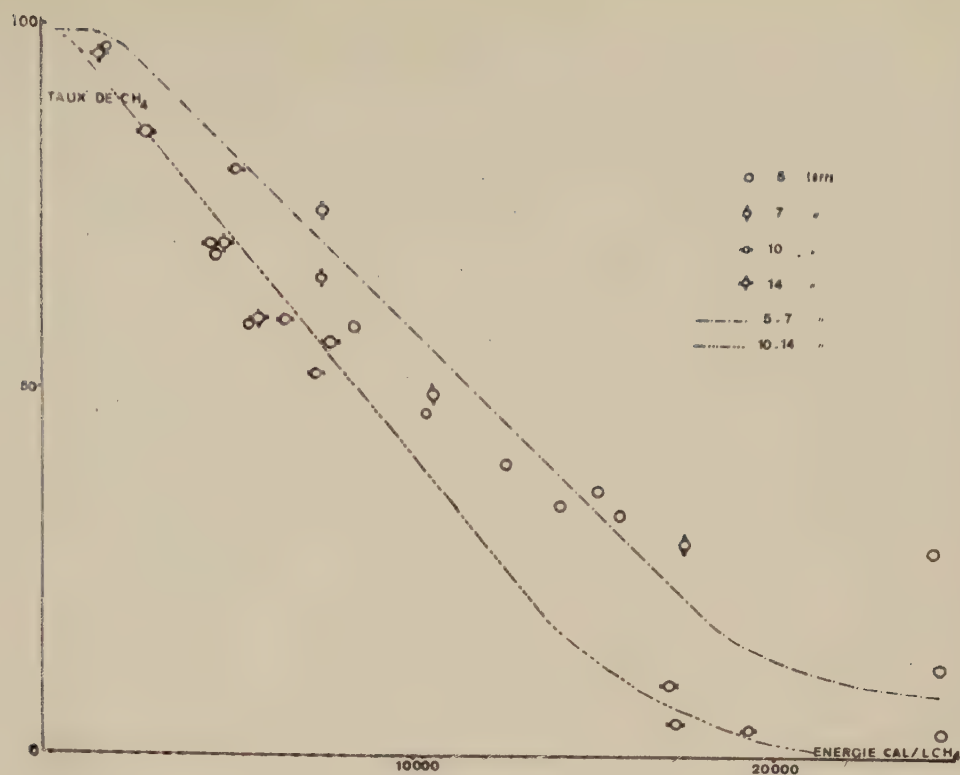


Fig. 42- Taux de méthane non dégradé en fonction de l'énergie induite, pour différentes pressions initiales de méthane.

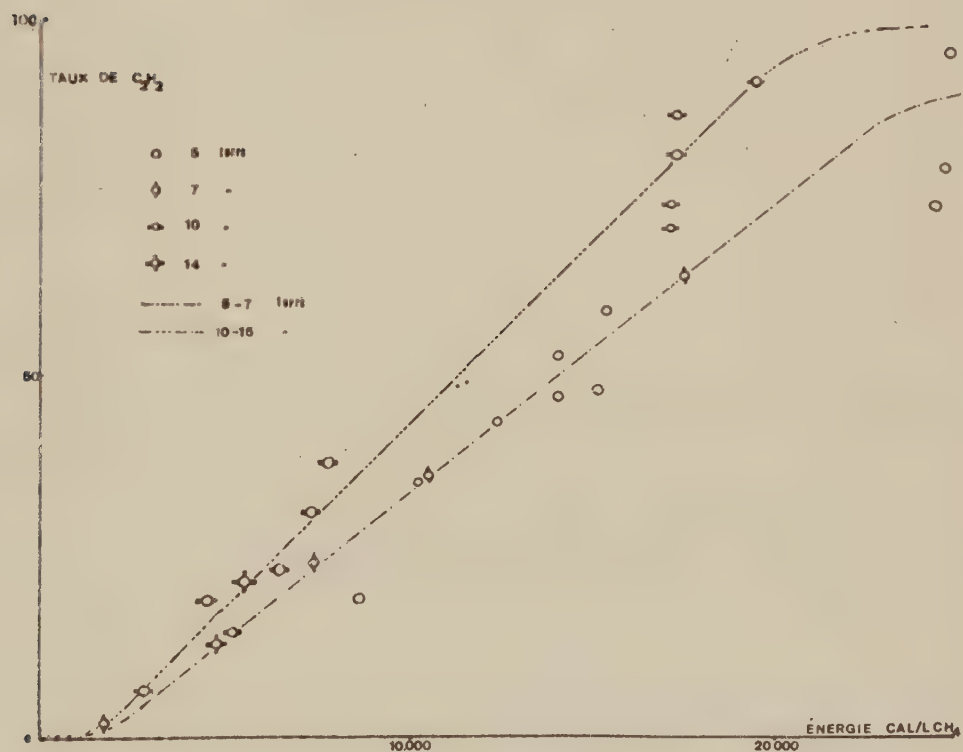


Fig. 43- Rendement en acétylène en fonction de l'énergie induite, pour différentes pressions initiales de méthane.

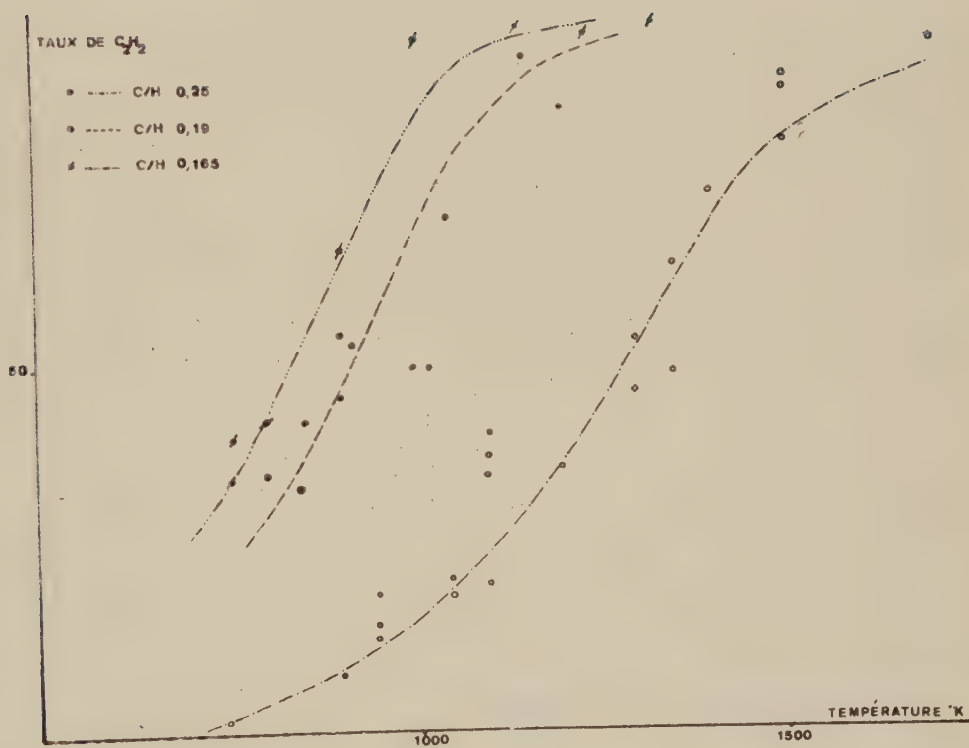


Fig. 44- Rendement en acétylène en fonction de la température moyenne pour différentes valeurs du rapport C/H.

Il représente le rendement maximal possible (95 - 98%) au delà duquel l'énergie induite est perdue totalement par rayonnement et par trempe.

2) La quantité de méthane n'ayant pas réagi, varie approximativement comme le complément de la quantité d'acétylène produite ; comme précédemment, nous observons le seuil de la réaction vers 2000 cal/ par litre de méthane. Enfin tout le méthane introduit est dégradé lorsque l'énergie induite dépasse 20000 cal/ par litre de méthane.

3) L'éthylène, produit secondaire, souvent décrit comme l'étape intermédiaire entre le méthane et l'acétylène, apparaît dans de très faibles proportions (max 10%), et semble insensible à la variation d'énergie induite, sauf pour les hautes énergies (décharge d'arc) où il disparaît totalement. L'éthane est mis en évidence pour de très faibles énergies induites, il disparaît totalement lorsque l'énergie croît.

4) Les quantités de produits carbonés (liquides, solides, noir de carbone) ont été mesurées par différence entre le poids de carbone introduit et le poids de carbone dosé en phase gazeuse (C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4) ; leur concentration, bien qu'imprécise, croît avec l'énergie induite.

Pour conclure, nous avons tracé la variation du taux d'acétylène produit en fonction de la température moyenne du système chimique (figure 44). Le début et la fin de la pyrolyse se situent à 750°k et 1700°k ; nous en proposerons une interprétation thermodynamique au cours de la troisième partie de ce chapitre. Ce graphe comprend en plus les résultats d'essais effectués pour différentes valeurs du rapport C/H ; ils seront commentés ultérieurement.

2) Rôle de la pression.

Les modifications de pression du méthane dans les réacteurs ont été réalisées par variation du débit de méthane introduit. Les résultats des essais effectués à 5, 7, 10, 14 Torr apparaissent déjà sur les figures 42 et 43 (taux de produit en fonction de l'énergie disponible par litre de méthane).

En comparant les résultats obtenus à 5 - 7 Torr et 10 - 14 Torr, nous observons qu'une augmentation de pression favorise l'apparition d'acétylène (17, 21, 50, 51). Ce résultat, en accord avec la bibliographie, sera analysé au moment de l'interprétation des mécanismes radicalaires ou ioniques qui sont à l'origine de cette transformation.

Remarques.

La pression dans le réacteur dépend du débit gazeux introduit, du taux de transformation méthane-acétylène et de la vitesse de pompage. Avant l'amorçage du plasma, le débit est réglé de telle sorte que la pression s'établisse aux valeurs choisies : 5, 7, 10, 14 Torr. Cependant, la vitesse de pompage restant constante, lorsque la pyrolyse débute, on assiste à une augmentation de la pression dans le réacteur ; nous l'avons mesurée et reportée dans les tableaux sous l'appellation pression de travail. Les valeurs de 5, 7, 10, 14 Torr sont donc des valeurs par défaut. Néanmoins pour une même énergie induite par litre de méthane, on observe une augmentation de 10% du rendement lorsque la pression croît dans le rapport de 1 à 2 (figure 43)

3) Rôle de la paroi de trempe.

Au début du chapitre, nous avons précisé que la trempe était effectuée par une paroi refroidie à l'eau. Afin de prévoir dans quelle mesure la nature de la paroi intervient

dans les mécanismes radicalaires de fin de chaîne, les expériences ont été réalisées avec un manchon de graphite ou de nickel, pour des mélanges gazeux de méthane contenant ou non de l'hydrogène.

Dans le cas de la pyrolyse du méthane pur (figure 43), le rendement en acétylène des gaz trempés sur la paroi de nickel ou de carbone est absolument identique.

Dans le cas des mélanges méthane-hydrogène (C/H 0,19 et 0,16 figures 45 et 46), la paroi de carbone favorise des rendements en acétylène plus élevés et un taux de méthane restant plus faible que dans le cas de la paroi de nickel. Or la paroi joue un effet électrique et de ce fait subit un bombardement électronique intense ; aussi, est-il possible d'interpréter son rôle de deux façons : d'une part, on peut considérer la réaction vapeur de carbone-hydrogène au voisinage de la paroi de graphite, mais elle exige un bilan carbone excédentaire et une quantité de méthane non transformé importante, ce qui n'est pas le cas. D'autre part, il est possible d'envisager une catalyse hétérogène sur la paroi ; les électrons faciliteraient des liaisons C - C avec les espèces chimiques présentes en quantité importante, c'est-à-dire CH_4 , CH. Ensuite, les radicaux formés (C_2H) seraient hydrogénés par l'excès d'hydrogène présent. Nous tenterons de justifier ce dernier mécanisme lors de l'étude théorique.

Remarque.

La différence entre les effets des parois n'est probablement pas observable en l'absence d'un excès d'hydrogène par suite de l'existence de dépôts très importants qui se forment sur chacune d'elles. Elles évoluent donc vers un même état final (surface goudronnée) et par suite conduisent aux mêmes résultats.

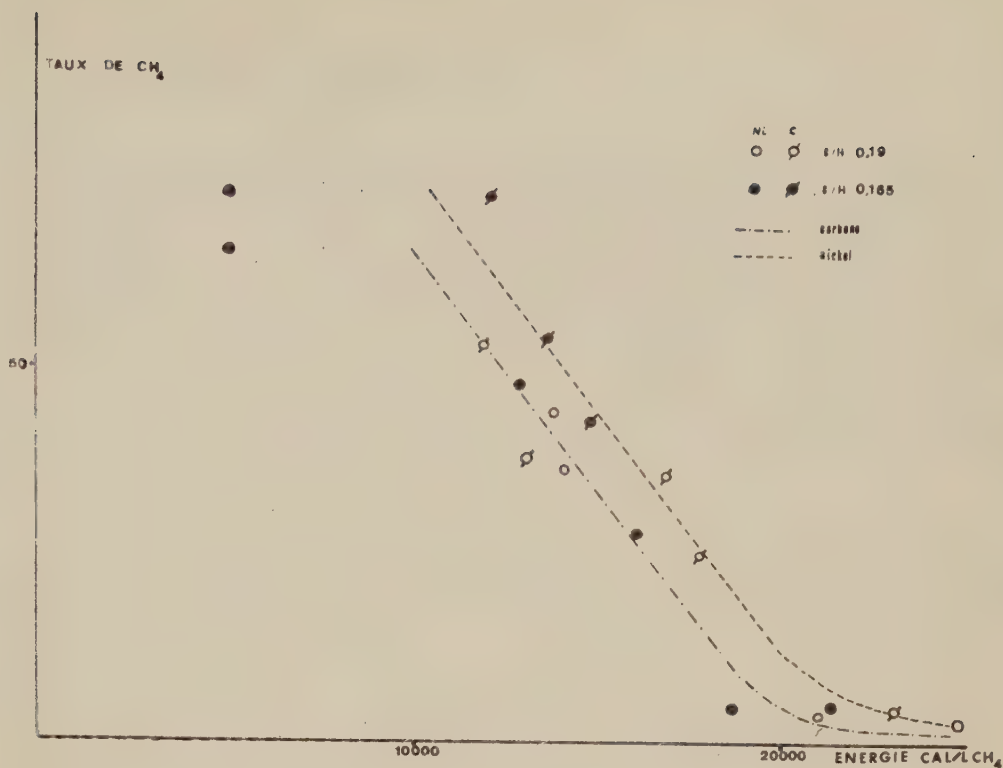


Fig. 45- Taux de méthane non dégradé en fonction de l'énergie induite. Influence de la paroi : carbone ou nickel.

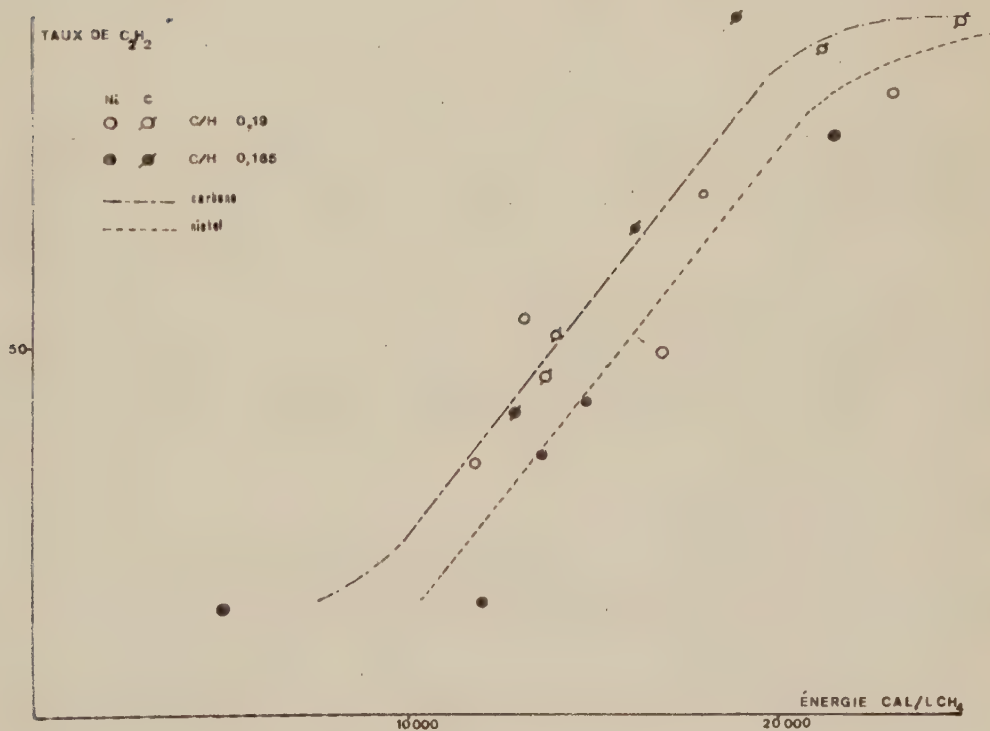


Fig. 46- Taux d'acétylène produit en fonction de l'énergie induite. Influence de la paroi : carbone ou nickel.

4) Rôle de l'hydrogène.

L'introduction d'hydrogène dans une atmosphère de méthane modifie le rapport carbone-hydrogène, et, par conséquent, déplace les équilibres thermodynamiques. Selon la température considérée, les caractéristiques du mélange choisi, et le mode de chauffage employé, l'hydrogène apparaît comme inhibiteur ou accélérateur de la transformation méthane-hydrogène (17, 18, 19, 21, 37, 46, 50, 51, 65, 83).

En comparant les essais effectués pour des rapports C/H de 0,19 et 0,16 (figure 46, tableau 23) nous avons tiré les conclusions suivantes :

1) Pour des expériences utilisant la trempe sur la paroi de carbone, l'introduction d'hydrogène ne modifie pas les rendements lorsque l'énergie induite est très élevée ; par contre, à faible énergie, on assiste à une diminution du taux d'acétylène formé.

Remarque.

Pour la paroi de nickel, le taux d'acétylène formé est plus faible que pour la paroi de carbone, et les dépôts de goudron restent faibles.

2) L'introduction d'hydrogène provoque dans tous les cas une disparition presque complète des espèces liquides et solides habituellement recueillies dans les pièges ou sur les parois.

3) La figure 8 montre que l'introduction d'hydrogène permet d'atteindre des rendements identiques à ceux obtenus sans hydrogène, mais pour des températures inférieures de 300 à 400°k.

- TABLEAU 23 -

Pyrolyse du mélange méthane-hydrogène avec
trempe sur une paroi de Nickel (C/H = 0,19)

Pression initiale (Torrs)	8	8,5	8,2	10,2	8,5	8,2
Pression de (Torrs) travail	11	12	13	13,5	13,5	13,5
Débit CH ₄ l/mn	1,09	1,07	1,09	0,78	1,07	1,09
Débit H ₂ l/mn	0,61	0,6	0,61	0,57	0,60	0,61
Débit sortie l/mn	2,15	2,35	2,75	2,10	2,70	2,78
Energie cal/l CH ₄	11.850	13.000	16.350	17.800	22.920	27.900
Température °k	850	900	1000	1050	1200	1400
Type décharge	Zone C	Zone C	Zone D	Zone C	Zone D	Zone D
Taux CH ₄ %	54	38	38	26	4	7
Taux C ₂ H ₂ %	33	54	49	71	85	92
Taux C ₂ H ₄ %	12.5	8	9	ε	ε	ε
Taux C %	0,5	0	4	3	11	1
Energie consommée kcal/kg C ₂ H ₂	70	48	67	42	52	60

4) Enfin, la substitution de l'argon à l'hydrogène conduit à un même taux de transformation, mais une quantité importante de méthane disparaît sous forme de noir de carbone. Le rôle de l'hydrogène ne peut pas être réduit à un rôle de dilution ; nous interprétons son action au cours de l'étude des mécanismes radicalaires.

En conclusion, l'hydrogène inhibe la formation des dépôts liquides et solides, et permet la transformation méthane-acétylène à de plus basses températures.

IV - ETUDE DES FRACTIONS LIQUIDES ET SOLIDES RECUEILLIES.

Les produits liquides et solides sont le résultat de la condensation ou de la polymérisation d'espèces gazeuses. Leur apparition se situe soit sur les parois du réacteur, soit dans les deux pièges maintenus à la température de l'azote liquide. La récupération des produits liquides s'effectue par dilution dans le tétrachlorure de carbone, afin d'éviter leur polymérisation à l'air. Les produits solides sont prélevés sur les parois du réacteur.

1) Analyse des produits liquides.

Pour réaliser l'étude des fractions solubles dans le tétrachlorure de carbone, nous avons conjugué l'emploi des méthodes physicochimiques telles que spectrographie infra-rouge et ultra-violette, résonance magnétique nucléaire et chromatographie en phase gazeuse. Cependant, les produits liquides ne sont pas tous solubles dans ce solvant, et, ceux qui précipitent ne peuvent pas être analysés. L'analyse par spectrographie infra-rouge des fractions liquides solubles dans le tétrachlorure de carbone permet d'identifier des liaisons acétyléniques vraies et substituées, des groupements aromatiques, des liaisons vinyliques simples et conjuguées et des groupements saturés. L'étude en ultra-violet des produits solubles dans CS_2 a vérifié la présence des cycles aromatiques conjugués.

La résonance magnétique nucléaire confirme la présence des groupes acétyléniques, vinyliques et aromatiques, et en particulier celle du benzène.

En chromatographie en phase gazeuse, l'analyse a été réalisée avec un appareil à ionisation de flamme équipé d'une colonne de dinonylphthalate et de poropak Q. En dépouillant ces analyses par la méthode des indices, il est possible d'identifier parmi les 9 pics les plus importants, le méthylacétylène, le benzène, le toluène et le phénylacétylène (37, 58, 59).

En conclusion, l'analyse de ces fractions liquides met en évidence les substances produites par la condensation de l'acétylène, le benzène étant l'espèce dont la concentration est la plus forte.

2) Analyse des produits solides.

Les dépôts sur les parois ont été étudiés par trois méthodes afin de préciser leur nature et leur structure : méthodes spectrographiques (ultra-violet et résonance magnétique nucléaire), analyse chimique et microscopie électronique.

a . Méthodes spectrographiques.

L'étude en ultra-violet des fractions solubles dans le dioxane et l'étude par résonance magnétique nucléaire des fractions solubles dans le tétrachlorure de carbone, permettent de conclure à la présence de cycles aromatiques plus ou moins conjugués allant du benzène à l'anthracène.

b . Analyse chimique.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les dépôts recueillis sur la paroi, a été effectué par la méthode classique de la combustion. Il donne pour formule brute des produits : $(C_7H_5)_m$, ce qui correspond à un groupement tel que l'anthracène, ou le phénanthrène.

c . Microscopie électronique.

Afin d'éviter l'aspect des dépôts et la présence éventuelle du début de cristallisation, nous avons examiné de fins échantillons par microscopie électronique. Les clichés obtenus (figure 47) (grossissement 20 000 sous 100 KW) montrent une juxtaposition de figures plus ou moins carrées qu'il est possible d'interpréter (30, 31) comme des figures d'attaque résultant d'une oxydation superficielle ou d'une détérioration de l'échantillon par les électrons du microscope. Ces zones préférentielles de dégradation correspondraient à des cristallites graphitiques plus ou moins ordonnés. Leur étude par les diagrammes de diffraction des électrons montre trois anneaux qui correspondent respectivement à des distances interatomiques de $1,5\text{\AA}$, $2,5\text{\AA}$, $4,2\text{\AA}$, c'est-à-dire à une structure graphitique classique (68, 86).

Ainsi l'étude des fractions liquides et solides indique une condensation et une polymérisation des fractions gazeuses au contact des parois : le benzène, est le corps le plus simple, et de proche en proche on aboutit à une structure graphitique comme le résume le schéma de la figure (47).

TROISIEME PARTIE.

ETUDE THEORIQUE.

INTRODUCTION.

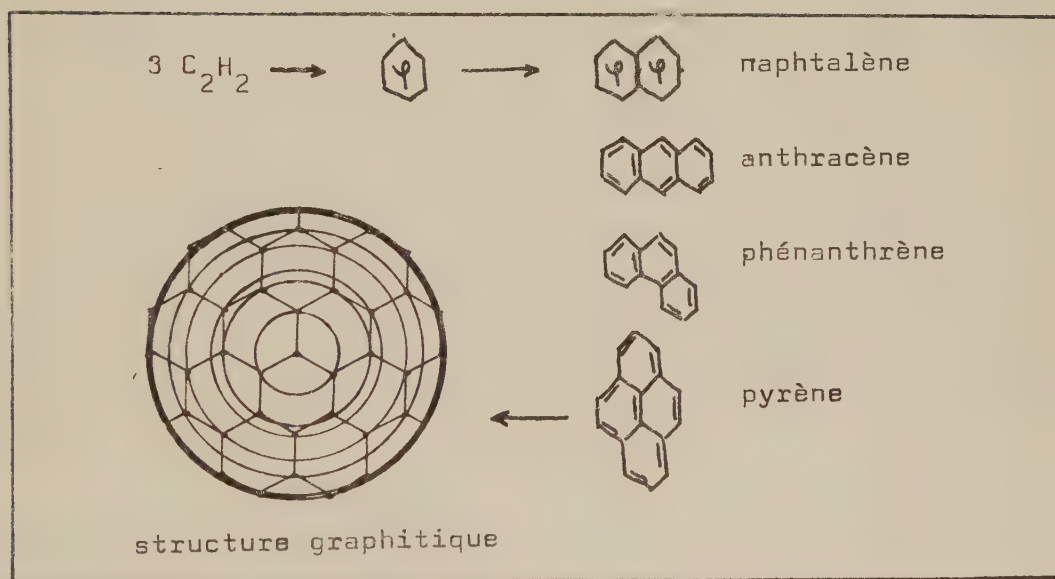
La pyrolyse du méthane dans un plasma correspond à l'évolution d'un système chimique dans un réacteur tubulaire ; cependant, contrairement aux mécanismes classiques, l'énergie n'est pas apportée par la paroi mais au sein même du gaz par



a



b.



c

Fig. 47 Examen des dépôts en microcopie électronique
 a- cliché au grossissement 20.000
 b- spectre de diffraction électronique
 c- interprétation de la condensation de l'acétylène
 sur les parois

la présence de particules de haute énergie. Dans le cas des "plasmas chauds", les atomes d'argon ionisés constituent la source d'énergie du système chimique plasma-méthane, et l'échange d'énergie entre particules se caractérise essentiellement par des effets thermiques. La thermodynamique et la cinétique, appliquées aux équilibres étudiés, permettent d'interpréter les phénomènes observés.

Par contre, dans le cas des décharges luminescentes, l'ionisation a lieu au sein même du système chimique choisi (CH_4 , ou $\text{CH}_4 + \text{H}_2$). Les électrons présents dans le gaz disposent de la majorité de l'énergie induite, tandis que les atomes, molécules ou ions, ont une température moyenne basse. Ainsi, l'initiation des processus de pyrolyse correspond aux chocs inélastiques gaz-électrons ; la phase de propagation de la réaction chimique est l'association des phénomènes thermiques et des chocs inélastiques ; enfin, la phase terminale correspond à la recombinaison des espèces sur la paroi de trempe (8, 69).

L'étude théorique a pour but d'une part, de rechercher les mécanismes classiques, c'est-à-dire ceux qui sont dus aux phénomènes thermiques et auxquels il est possible d'appliquer les lois de la thermodynamique, d'autre part, de montrer les mécanismes radicalaires et les phénomènes d'échange d'énergie électron-particule, c'est-à-dire les effets ioniques produits par la décharge.

I - ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Elle doit nous permettre de distinguer, dans les décharges luminescentes, les phénomènes purement thermiques des mécanismes ioniques.

Pour cette étude, il nous a paru suffisant, dans une première approximation, de représenter l'évolution de la pyrolyse du méthane par la réaction:



La bibliographie (6, 50, 51, 65) nous a déjà fourni le diagramme enthalpique de cet équilibre, et il est possible d'en déduire le rendement en acétylène en fonction de la température pour différentes pressions de travail. Ces courbes théoriques (figure 48) indiquent, dans le cas d'un milieu en équilibre thermodynamique, l'influence de la température et de la pression. Afin d'établir une comparaison expérience-théorie, nous avons porté sur la figure 48 le fuseau expérimental obtenu en tenant compte des incertitudes sur la mesure des températures et des compositions chimiques. L'accord théorie-expérience est satisfaisant, sauf pour les rendements élevés en acétylène pour lesquels il semble plus difficile que prévu d'atteindre le rendement maximal en acétylène. Nous pouvons attribuer ce fait à la limite théorique de notre étude; elle ne s'applique qu'au système $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_2$, alors que des réactions secondaires ont lieu: $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}$ ou $\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}$. Si cette étude rend compte d'une façon à peu près complète de l'influence de la température, par contre il n'est pas possible d'interpréter le rôle de la pression et de l'hydrogène. En effet, nous avons constaté expérimentalement le rôle favorable de l'augmentation de la pression, et de l'introduction d'hydrogène; or, la loi de LE CHATELIER, appliquée à cet équilibre, (figure 48) prévoit l'effet inverse.

Nous allons rechercher une interprétation de ces faits en étudiant les mécanismes radicalaires de la réaction et les phénomènes de transfert d'énergie gaz-électron.

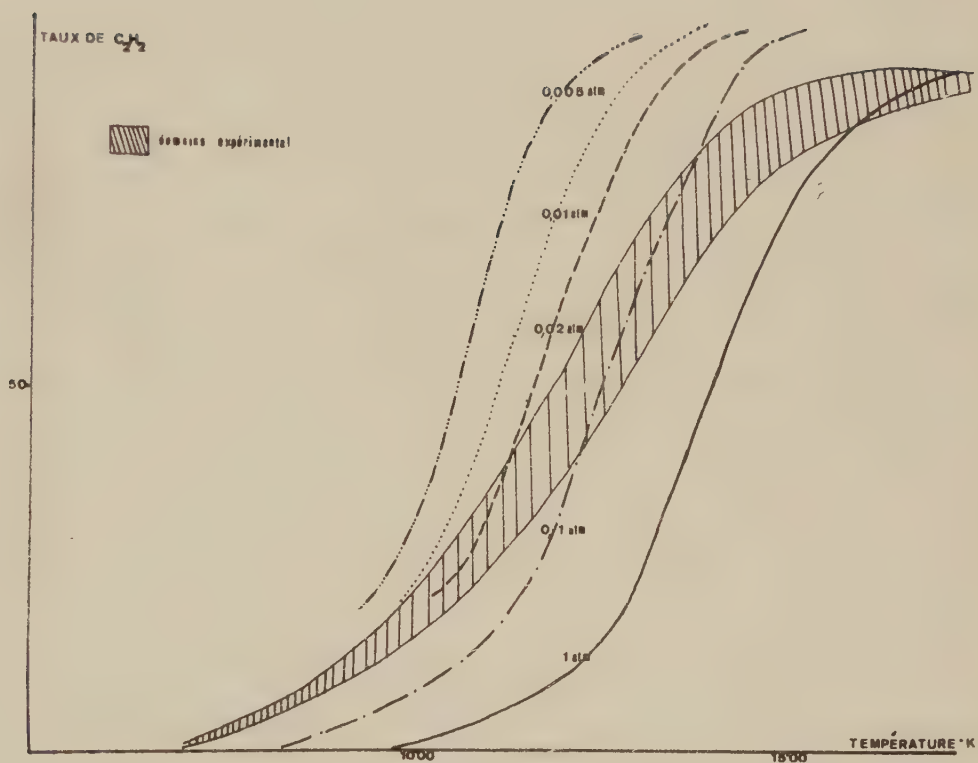


Fig. 48- Etude théorique de la transformation
 $2 CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3 H_2$ en fonction
 de la température, pour différentes
 pressions de travail.

II - LES MECANISMES RADICALAIRES.

Les décharges luminescentes constituent un milieu hétérogène formé d'une part des électrons à haute énergie responsables de la conductibilité électrique du gaz et du transfert de l'énergie induite, d'autre part, des molécules radicaux et ions à basse énergie, caractérisés par une température moyenne, et représentatifs du système chimique étudié. Par conséquent, ce milieu chimique évolue de deux façons :

- par choc thermique, les particules du gaz acquièrent progressivement une énergie de rotation et de vibration jusqu'à rupture des liaisons chimiques (exemple H_2 : 4,5 ev).

- par choc inélastique entre les électrons et les particules du gaz, il apparaît soit des états excités, soit la dissociation des liaisons chimiques à condition que l'énergie des électrons soit suffisante pour correspondre avec le domaine d'absorption des espèces (l'hydrogène absorbe l'énergie des électrons à partir de 8,8 ev ; il apparaît donc 2 H ayant une énergie cinétique de :

$$\frac{6,8 - 4,5}{2} = 2,1 \text{ ev (85)}$$

Cette différence importante entre choc thermique et choc électron-particules fera l'objet de deux paragraphes séparés qui nous permettront de justifier des résultats expérimentaux.

1) Aspect thermique des mécanismes radicalaires.

La décomposition thermique de la molécule de méthane fait apparaître un nombre plus ou moins grand d'espèces chimiques, selon les méthodes expérimentales choisies. Au cours d'une étude bibliographique, nous avons recensé les espèces chimiques susceptibles de se former et nous avons reproduit leur diagramme d'équilibre afin de connaître leur domaine

d'existence en fonction de la température, de la pression et du rapport carbone-hydrogène.

a . Rappel des espèces chimiques possibles.

Les travaux effectués par photolyse éclair et spectrographie de masse (11, 18, 19, 24, 33, 36, 64, 65, 67, 69, 73) ont montré la présence, d'une part de radicaux et de molécules: H_2 , H , C_2 , C , CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 , et d'autre part d'ions provenant du méthane ionisé : CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ etc... . Pour un rapport carbone-hydrogène donné, pour une température et pour une pression définies, ces espèces sont en équilibre chimique.

b . Evolution de l'équilibre chimique d'un système carbone-hydrogène.

Parmi les principaux auteurs ayant étudié le système chimique $C + 4 H$, nous avons cité les travaux de DUFF et BAUER (33) et de MONDAIN-MONVAL (65), DUFF et BAUER ont étudié le système $C + 4 H$ à la pression de 0,1 atm, en prenant en considération 14 espèces chimiques dont C_6H_6 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H , etc... (figure 49) ; MONDAIN-MONVAL propose une étude identique pour un système de 10 espèces chimiques et envisage en particulier l'influence de la pression et du rapport C/H sur la courbe d'équilibre de l'acétylène en fonction de la température (figure 50).

En comparant ces études avec nos conditions expérimentales (température comprise entre 900 et 1800°K pour une pression de 0,01atm), il est possible d'attribuer aux mécanismes thermiques les effets suivants :

- sous une pression de 0,01atm, l'acétylène apparaît expérimentalement dès 900°K, ce qui est compatible avec les diagrammes d'équilibre, et son rendement maximum se situe bien vers 1500°K.

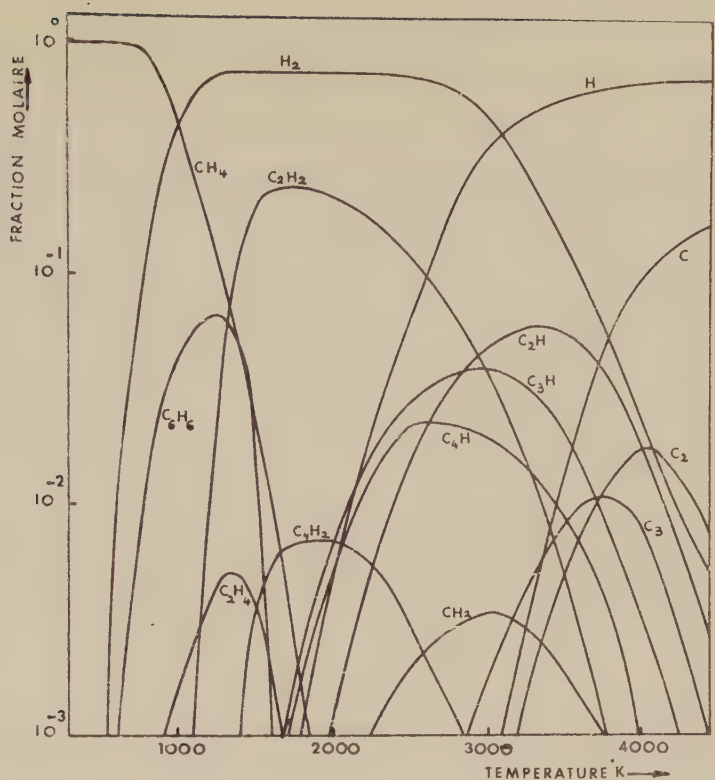


Fig. 49- Diagramme du système $C + 4H$ en équilibre (Pression=0,1 atm). D'après DUFF et BAUER.

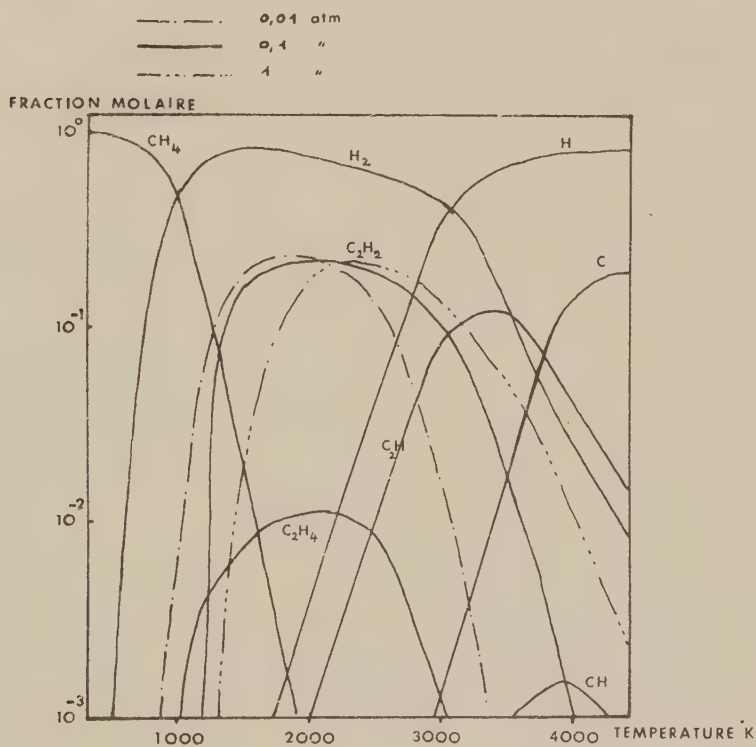


Fig. 50- Diagramme du système $C + 4H$ en équilibre compte tenu du radical C_2H . Influence de la pression. D'après MONDRAIN MONVAL.

- parmi les constituants liquides recueillis, le benzène est le constituant le plus important, ce qui est en accord avec les diagrammes d'équilibres de DUFF et BAUER.

Par contre, comme dans le paragraphe précédent, il n'est pas possible de justifier par des mécanismes thermiques l'influence de la pression ou de l'hydrogène sur la pyrolyse du méthane ; ainsi est-il nécessaire d'étudier le rôle des électrons sur l'évolution du système chimique ($\text{CH}_4 + \alpha \text{H}_2$).

2) Rôle des électrons dans la décomposition du méthane.

La conception d'une dégradation thermique n'étant pas suffisante, il devient nécessaire d'envisager, d'une part le transfert d'énergie par les électrons présents, et d'autre part les mécanismes radicalaires induits par les électrons.

a . Mécanisme du transfert d'énergie entre un électron et une molécule de gaz.

Les collisions entre particules sont de deux types : élastiques ou inélastiques ; seuls les chocs inélastiques permettent de modifier l'énergie interne de la particule, c'est-à-dire autorisent une excitation, ionisation, recombinaison ou dissociation. L'électron étant la particule de plus haute énergie présente dans les décharges lumineuses , nous envisagerons l'échange d'énergie électron-molécule.

Nous avons défini précédemment l'énergie moyenne des électrons présents dans le milieu chimique ; l'équation de DRUYVESTEIN et PENNING (34) permet de prévoir leur répartition énergétique :

$$\varphi(\varepsilon) = C \varepsilon^{-1/2} \exp \left[-0.55 \frac{\bar{\varepsilon}^2}{\varepsilon^2} \right] \quad \text{avec}$$

$\varphi(\varepsilon)$ distribution

ε énergie des électrons

$\bar{\varepsilon}$ énergie moyenne 3,6 ev.

La figure 51 représente cette répartition pour le cas où $\bar{\varepsilon} = 3,6$ ev.

Cependant, la molécule de méthane exige, pour modifier son énergie interne, que les électrons disposent d'une certaine énergie, c'est le seuil de la réaction. L'étude de la section efficace d'excitation en fonction de l'énergie des électrons permet de noter le minimum d'énergie requise : 8,8 ev, avec pour maximum d'absorption 10,12 , 11,8 et 13,27 ev. (nous avons également indiqué le cas de la molécule d'hydrogène) (57). La comparaison des courbes 51, 52 permet donc de prévoir la proportion d'électrons susceptibles de produire des mécanismes d'excitation : dans le cas du méthane, elle est de l'ordre de 10%.

b . Mécanismes radicalaires possibles à partir d'une molécule de méthane excité - Rôle de l'hydrogène atomique.

La molécule de méthane est la seule espèce chimique présente à l'entrée du réacteur ; son passage à l'état excité lui confère une énergie importante de 10 ev qui autorise, sans apport d'énergie supplémentaire, toutes les réactions endothermiques de moins de 10 ev (tableau 24). Il apparaît alors des radicaux ou des molécules tels que CH_3 , CH_2 , CH , C , H , C_2 , H_2 dont l'énergie cinétique correspond à la différence entre l'énergie de la molécule de méthane excité et l'énergie de la réaction. Cependant, compte tenu du nombre des possibilités, il est nécessaire de rappeler les radicaux

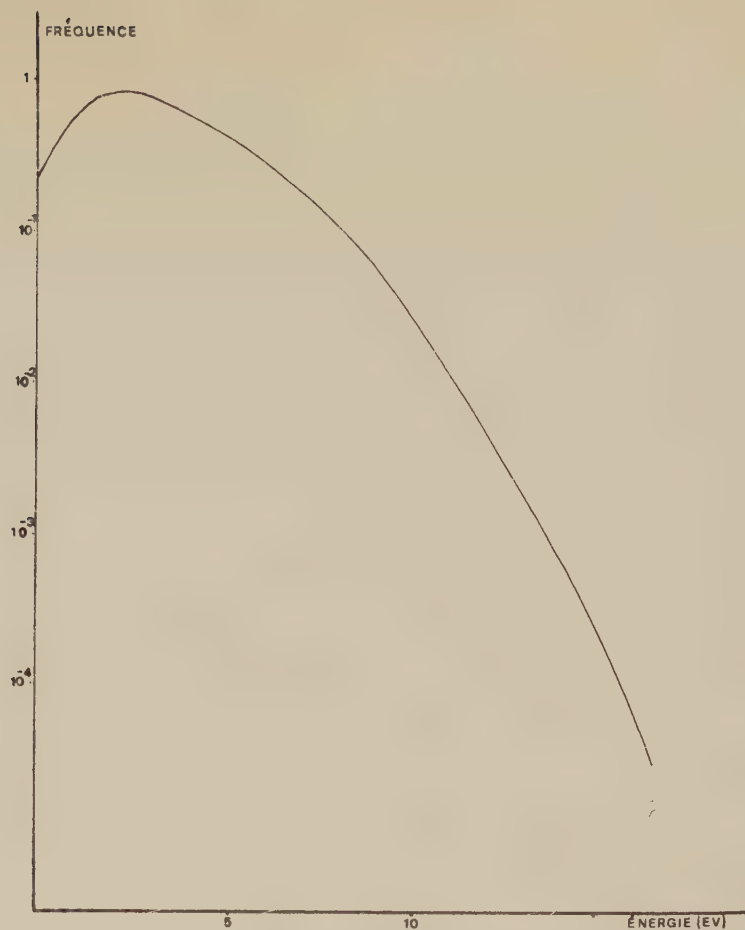


Fig. 51- Distribution énergétique des électrons libres ayant une température électronique de 28000°k.

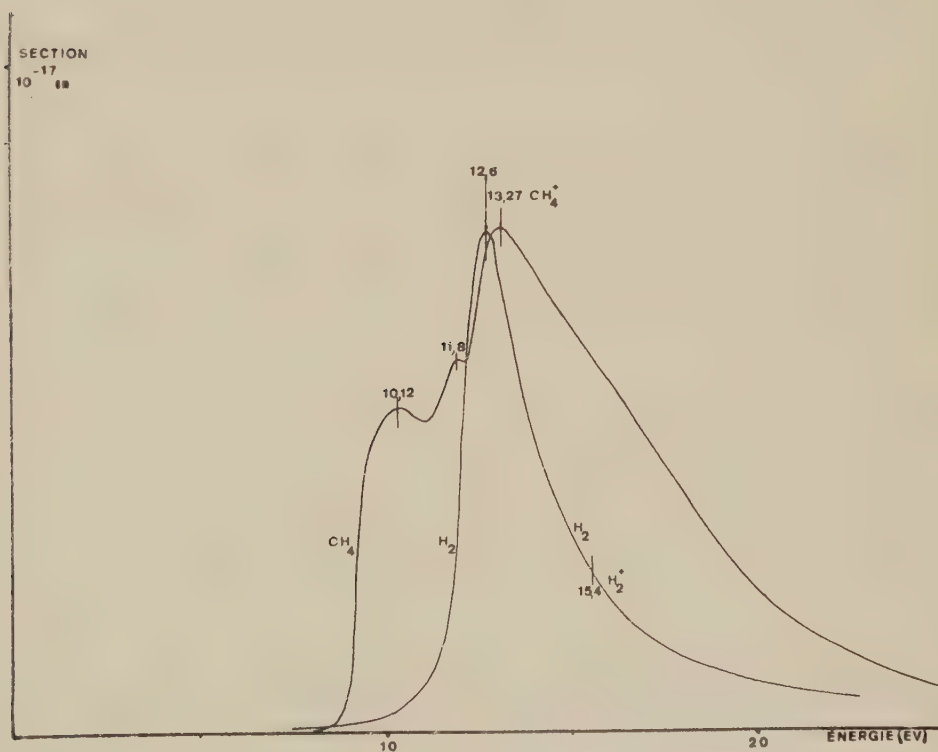


Fig. 52- Section efficace d'excitation en fonction de l'énergie des électrons.

présents dans une décharge luminescente de méthane : la flamme blanche à nuances violacées indique la présence de radicaux CH; la nuance violacée correspond à l'hydrogène activé produit lors de la dissociation de CH₄ (10, 11). D'autre part, dans des conditions de travail proches des nôtres, plusieurs auteurs (10, 11, 67) ont identifié par spectrographie de masse CH, C₂H₂, H, C₆H₆.

Ainsi l'étape la plus fréquente de la dissociation du méthane correspondrait au passage $\text{CH}_4^* \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2$ avec $\Delta H = 9,12 \text{ ev}$, les radicaux CH se recombineraient entre eux ou réagiraient avec CH₂, CH₃ pour donner de l'acétylène au cours de réactions peu endothermiques.

Cependant, pour compléter ces mécanismes, il est nécessaire d'envisager le rôle de l'hydrogène atomique. La présence du radical H provient soit de la dissociation de la molécule de méthane, soit de la dissociation de l'hydrogène présent ou introduit. Il est possible de lui attribuer deux rôles selon qu'il s'agit de réactions de propagation ou de recombinaison.

Au cours du mécanisme de propagation, il se comporte comme un déshydrogénant ; les réactions hydrogène atomique-radicaux (CH₄, CH₃, CH₂), sont peu endothermiques et permettent de produire des espèces plus pauvres en hydrogène ; on évolue de CH₄ vers CH ou C.

Par contre, dans la phase de recombinaison, au cours de réactions exothermiques, il agit comme agent hydrogénant, et les espèces présentes évoluent de C₂ vers C₂H₂, C₂H₄ (2 CH₂), C₂H₆ (2 CH₃) ou CH₄.

Ainsi, pour son rôle mixte, l'hydrogène permet au sein du réacteur la propagation des mécanismes radicalaires ; au niveau des parois il participe à la recombinaison des espèces. Son absence se traduit par des dépôts charbonneux.

Remarque.

Il est nécessaire de préciser que l'hydrogène et le méthane ont les mêmes domaines d'absorption d'énergie à partir des électrons. Cependant, dans un milieu méthane-hydrogène, la grande mobilité de l'hydrogène comparée à celle du méthane autorise à penser que l'hydrogène absorbe plus d'énergie que le méthane. Les radicaux H produits au cours des chocs hydrogène-électrons disposent d'une énergie suffisante pour induire les mécanismes de dissociation du méthane selon le schéma du tableau (24).

c . Interprétation des résultats expérimentaux.

α) Rôle de la pression et de l'hydrogène.

L'étude précédente nous a permis de situer les principales étapes de la transformation méthane-acétylène :

1. amorçage des mécanismes radicalaires par le choc d'un électron avec une molécule de méthane.

2. propagation de la réaction par choc thermique entre les particules. (L'hydrogène atomique active la déshydrogénation des espèces).

3. recombinaison des espèces sur la paroi de trempe.

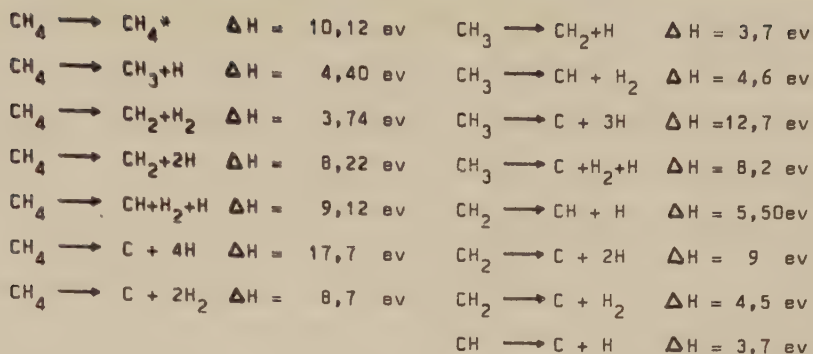
La pression de l'enceinte du réacteur et l'hydrogène seront les deux paramètres les plus importants du déroulement de ces étapes :

La pression régit la probabilité de rencontre entre espèces ; son augmentation se traduit, lors de la première étape, par une amélioration de l'échange d'énergie électron-molécule, c'est-à-dire par un accroissement du taux d'acétylène produit.

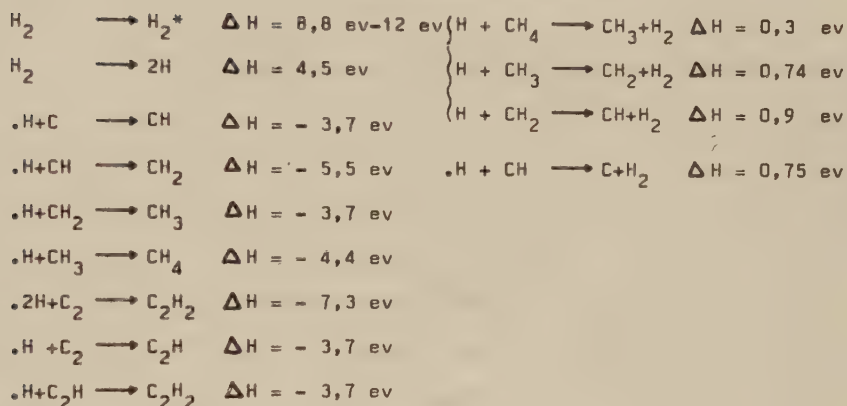
- TABLEAU 24 -

Mécanismes Radicalaires

- Pyrolyse des Radicaux carbonés -



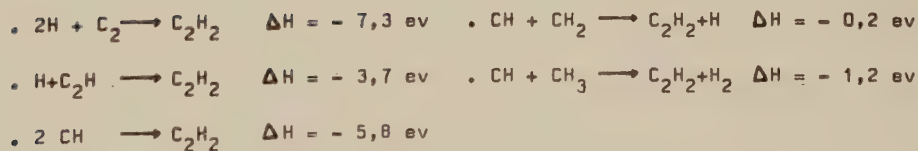
- Rôle de l'hydrogène -



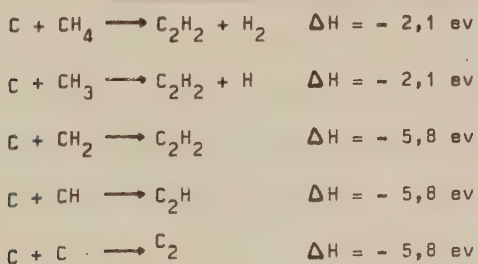
Agent hydrogénant.

Agent deshydrogénant.

- Apparition d'acétylène -



Réaction avec le carbone vapeur



L'hydrogène introduit dans le réacteur se dissocie en hydrogène atomique. On assiste donc à une augmentation de l'hydrogène actif dans le milieu réactionnel, ce qui se traduit par une activation des mécanismes de déshydrogénation du méthane lors de la pyrolyse, ou par une inhibition de la formation des dépôts lors de la trempe. Expérimentalement, pour une même énergie induite par litre de méthane, l'introduction d'hydrogène abaisse la température du milieu sans changer le rendement en acétylène, et, lors de la trempe, on assiste à une disparition des goudrons.

β) Influence de la nature de la paroi de trempe.

Au cours de nos essais, la trempe joue un rôle mixte ; d'une part elle assure un transfert d'énergie des molécules du système chimique, c'est-à-dire qu'elle provoque l'échange de chaleur et les recombinaisons chimiques nécessaires pour que le système chimique soit stable; d'autre part, elle se comporte comme une masse électrique vis-à-vis du plasma, ce qui se traduit par un bombardement électronique intense sur la paroi.

Ainsi, l'emploi d'une paroi de carbone ou de nickel produit le même effet thermique lors de la trempe, mais l'émission de vapeur de carbone modifie ou oriente les phénomènes de recombinaison, c'est-à-dire la composition finale du milieu réactionnel. En effet, la pyrolyse du mélange méthane-hydrogène est améliorée par l'emploi d'une paroi de carbone. Ce phénomène peut s'expliquer soit par un mécanisme en phase homogène soit par un mécanisme en phase hétérogène.

Phase homogène : Les électrons provoquent une volatilisation de la paroi de carbone, et, au voisinage de celle-ci, les associations carbone-radical, carbone-hydrogène améliorent le taux d'acétylène produit, mais le bilan global de carbone devrait être excédentaire.

Phase hétérogène : La surface de graphite permet des phénomènes d'adsorption physique et chimique . Les radicaux adsorbés réagissent avec les espèces entrant en collision avec la paroi (radicaux carbonés, hydrogène atomique, électrons...) et forment des molécules d'hydrocarbures (C_2H_2 , C_2H_4 etc...) ; la désorption de ces espèces conduit à une augmentation du rendement en acétylène, par contre leur polymérisation sur la paroi se traduit par un déficit du bilan carbone.

En conclusion, bien qu'il ne soit pas possible d'expliquer tous les mécanismes de la paroi, ces interprétations rendent compte des résultats expérimentaux et sont en accord avec de nombreuses études bibliographiques (8, 51, 87).

III - CONCLUSION.

Le rendement d'un réacteur chimique parcouru par un gaz ionisé dépend, d'une part, des caractéristiques du réacteur chimique, d'autre part, des mécanismes de trempe.

Or, un réacteur chimique est défini par: la composition chimique du mélange de départ, le débit du réactif, la pression de l'enceinte et la température moyenne du système. Cependant, dans le cas d'un réacteur parcouru par un gaz ionisé, on devra en plus étudier l'énergie moyenne des électrons, le spectre d'absorption d'énergie des molécules du réactif, et surtout étudier l'échange d'énergie gaz-électrons. Ces trois derniers facteurs permettront de prévoir les réactions chimiques possibles ou impossibles puisque les électrons amorcent les réactions, c'est-à-dire brisent plus ou moins les molécules selon l'énergie dont il disposent. En plus, l'amélioration de l'échange d'énergie (pression, hydrogène) permet de modifier le rendement des réactions et de favoriser ou non l'apparition de telle ou telle espèce.

Lors de la trempe, le système chimique cède de l'énergie, et les radicaux ou espèces instables se recombinent par des réactions exothermiques. Au cours de cette phase, il y a concurrence entre vitesse d'échange de l'énergie, et vitesse de recombinaison ou de destruction des espèces. En plus, la nature de la paroi (carbone ou nickel), les phénomènes secondaires (ionisation de la paroi de trempe), et l'excès ou l'absence de certains constituants dans le mélange chimique (hydrogène) orienteront de façon définitive la composition de l'équilibre chimique. La trempe décide de la composition finale du système chimique.

Remarque.

Il est important de noter le faible rendement des chauffages inductifs ; en effet, compte-tenu de l'énergie consommée, un milieu homogène aurait une température 4 à 5 fois plus élevée. Les pertes les plus importantes proviennent d'un mauvais couplage gaz-self, du rayonnement du gaz et des parois.

QUATRIEME PARTIE.

CONSOMMATION D'ENERGIE ELECTRIQUE PAR KILOGRAMME D'ACETYLENE.

Pour conclure cette étude, il est intéressant d'étudier, d'une part les conditions les plus favorables à la transformation méthane-acétylène en fonction de l'énergie consommée, et, d'autre part, de comparer ces résultats avec le rendement des méthodes industrielles telles que le procédé à arc. Ainsi, pour chaque expérience réalisée, nous avons calculé l'énergie nécessaire pour engendrer un kilogramme d'acétylène; ces valeurs

reportées en fonction du taux d'acétylène obtenu ont fourni un faisceau de courbes (figure 53) qui correspondent aux différentes méthodes opératoires. En les comparant, les conclusions suivantes apparaissent :

1. L'optimum de rendement se situe vers 75 à 85%.

2. L'énergie consommée est considérable pour les faibles rendements en acétylène, ce qui est en accord avec les prévisions du diagramme enthalpique.

3. L'introduction d'hydrogène diminue légèrement la consommation d'énergie.

4. Pour des rendements voisins de 90 - 100%, on assiste à une augmentation de l'énergie consommée par suite des pertes à la paroi.

Enfin, si nous comparons cette méthode de travail avec les procédés industriels, nous voyons que la technique des décharges luminescentes exige trois fois plus d'énergie que le procédé à l'arc. Néanmoins, il est probable que le bilan énergétique serait amélioré dans une installation industrielle. Par contre, l'avantage essentiel de cette méthode réside dans la possibilité de travailler de façon très simple (installation en verre) sur un mélange chimique de composition définie.

CINQUIEME PARTIE.

INTERET PRATIQUE DU PROCEDE.

Pour valoriser les procédés de synthèse à partir des décharges luminescentes il est nécessaire de passer directement du méthane aux produits finis en éliminant l'étape acétylène.

On pourra envisager en particulier les synthèses directes des dérivés fluorés, chlorés ou oxygénés de l'éthylène

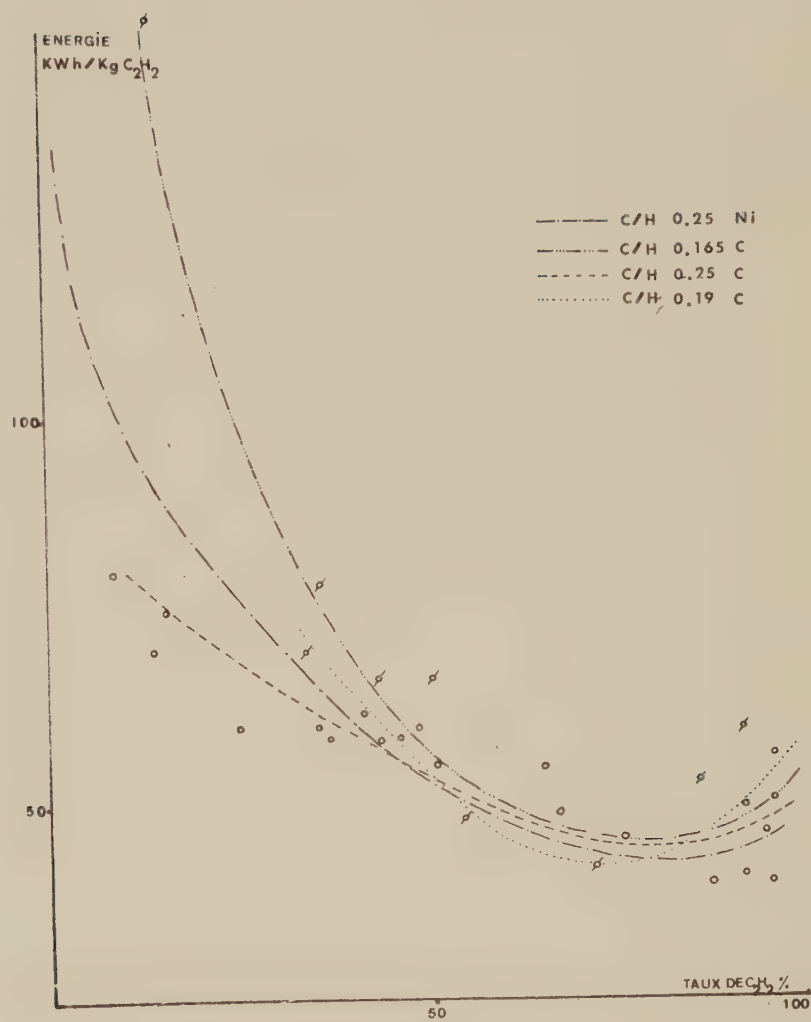


Fig. 53- Energie consommée en fonction du taux d'acétylène formé.

de l'éthane et de l'acétylène en partant de mélange méthane-chlore, ou méthane-fluor etc... . Pour cela, il faudra choisir la composition chimique du mélange de base et un flux d'électrons d'énergie convenable pour qu'il autorise la synthèse des produits finis désirés.

Au moment de la trempe, les produits obtenus seront récupérés dans des pièges avant d'être distillés, ou permettront le revêtement direct de surfaces à traiter (38, 45, 81, 84).

Ce procédé deviendra alors économiquement viable, puisqu'il permettra le passage direct du produit brut aux produits finis ou aux matériaux traités.

CONCLUSION

La pyrolyse du méthane par un plasma dans des domaines de température et de pression différents (3000 - 4000°k, P = 1 atm; 2000 - 2500 °k, P = 1 atm ; 1000 - 2000°k P = 0,01atm) a montré la possibilité de contrôler l'évolution chimique du système vers des rendements élevés en acétylène.

Pour réaliser nos installations expérimentales, nous avons dû résoudre simultanément les problèmes technologiques posés par l'emploi des hautes températures et les problèmes pratiques liés à la conception des réacteurs de pyrolyse.

En effet, le réacteur chimique gazeux doit comporter obligatoirement 3 parties : une zone de mélangeage une zone réactionnelle, et une zone de trempe. La zone de mélangeage permet un échange de chaleur rapide entre le plasma d'argon et le méthane, quant à la zone de trempe, elle assure le gel du système et permet l'établissement d'un bilan matière global. Pour ces installations, nous avons tout d'abord envisagé l'emploi du graphite, matériau réfractaire, dont la conductibilité aurait permis d'effectuer un préchauffage du méthane circulant dans les double-parois du réacteur. La réalisation fût détruite par suite de la sublimation du graphite. Dès lors, il ne restait plus qu'une seule voie, choisir des enceintes de cuivre comportant des doubles-parois refroidies à l'eau. Les pertes de chaleur dues à leur emploi ont donc fait l'objet, pour toutes nos expériences, de mesures précises afin d'établir les bilans de chaleur.

Dans le cas des plasmas "froids", la technologie est plus simple puisque le plasma est à basse température et qu'il ne touche pas la paroi ; le verre, matériau classique, a été employé pour la réalisation du réacteur.

Pour nos 3 installations, la trempe constitue le point commun, et, pour la réaliser, nous avons employé la technique du lit fluide, celle de la trempe à l'eau et celle de la paroi refroidie. Les deux premières méthodes ont fait l'objet d'une étude approfondie afin de déterminer leurs conditions optimales d'emploi et nous avons mesuré ou calculé les vitesses de trempe obtenues : 10^6 K/s.

L'étude expérimentale de la pyrolyse du méthane pour les différents domaines de température met en évidence la possibilité d'atteindre des rendements en acétylène de 60 à 95% à condition de contrôler les paramètres responsables du fonctionnement des réacteurs chimiques employés. Parmi ces paramètres, les trois plus importants sont :

- La trempe du système chimique (et la méthode choisie pour l'effectuer) ; elle montre le rôle des réactions secondaires. Cette phase opératoire contrôle la production d'acétylène.

- La nature de la paroi du réacteur ou de la paroi de trempe ; elle est susceptible de modifier la recombinaison des espèces radicalaires. En particulier, le rôle de la paroi de carbone a été étudié ; il varie selon la température de travail et le type de plasma employé.

- L'introduction d'hydrogène avec le méthane montre le rôle favorable de cet élément : à haute température, et à basse température.

Pour justifier le rôle de ces paramètres, nous avons étudié l'aspect thermodynamique et cinétique de la pyrolyse du méthane, et proposé des mécanismes radicalaires pour l'interprétation des phénomènes observés.

Dans le cas des plasmas chauds, la thermodynamique justifie l'aspect thermique produit par ces décharges ; par contre, dans le cas des décharges luminescentes, elle met en évidence les phénomènes ioniques.

En utilisant les lois de la cinétique chimique et le calcul des réacteurs, nous avons pu simuler, sur calculateur analogique, les mécanismes de pyrolyse et de trempe à l'eau. En particulier, nous avons montré lors de la trempe, la compétition entre le phénomène de transfert de chaleur et la cinétique de combustion de l'acétylène par l'eau.

Enfin, en énonçant les mécanismes radicalaires responsables de la formation de l'acétylène dans les conditions de travail utilisées, nous avons pu justifier complètement le rôle joué par l'hydrogène atomique :

- Dans le cas des plasmas chauds, le radical C_2H s'associe à un atome d'hydrogène et engendre l'acétylène, ou bien il se détruit à la paroi en noir de carbone.

- Dans le cas des décharges luminescentes, l'hydrogène permet la déshydrogénation de la molécule de méthane lors des mécanismes d'amorçage et de propagation, et il provoque l'hydrogénation des espèces lors de la trempe à la paroi.

L'ensemble de ces travaux confirme la distinction importante entre les torches à plasma et les décharges luminescentes.

- Les torches à plasma engendrent des phénomènes uniquement thermiques, et, compte tenu de leur température élevée, seules des associations moléculaires robustes résistent à ces conditions de travail. Cette technique est adaptée à l'élaboration in situ, de constituants minéraux à partir de leurs éléments ; par contre elle convient mal pour les associations d'espèces organiques.

- Les décharges luminescentes associent ces phénomènes thermiques aux phénomènes ioniques. Leur faible température, malgré la haute énergie des électrons, permet l'apparition et la survie de nombreuses espèces chimiques. Elles sont particulièrement bien conçues pour la création d'espèces nouvelles en chimie organique.

Pour conclure, il est nécessaire d'aborder l'aspect économique de la transformation méthane-acétylène. En comparant les procédés industriels existants (pyrolyse, combustion partielle, procédés à l'arc) et les techniques exposées, le procédé actuellement le plus économique est le procédé à l'arc (15 kwh contre 30 kwh/kg C_2H_2 pour une décharge lumineuse). Cependant, en utilisant la technique des décharges lumineuses, l'élaboration d'acétylène à partir du méthane apparaît comme une étape classique qu'il doit être possible d'éliminer pour accéder directement aux composés finis; on obtiendrait ainsi une simplification des procédés de fabrication et une diminution du coût des installations.

L'étude de la transformation méthane-acétylène laisse donc prévoir la possibilité de synthèse directe de produits finis à partir des mélanges méthane-chlore, méthane-oxygène, ou toutes autres combinaisons.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 . AMOUROUX J, TALBOT J. Rev. Int . Temp. et Refract.
1967 - 4, 205.
- 2 . AMOUROUX J, TALBOT J. Ann. Chim. 1968 - 3, 232.
- 3 . AMOUROUX J, TALBOT J. Ann. Chim. 1969 - 4, 351.
- 4 . AMOUROUX J, TALBOT J. Ann. Chim. 1971 - à paraître.
- 5 . AMOUROUX J, TALBOT J. Chimie Industrie. 1971 -
à paraître.
- 6 . ANDERSON J.E, CASE I.K.
I.E.C. Process Design. Develop.
1961 - 1, 3, 161.
- 7 . BADDOUR R.F, BLANCHET J.
I.E.C. Process Design. Develop.
1962 - 1, 3, 169.
1964 - 3, 3, 259.
- 8 . BADDOUR R.F, TIMMINS R.S.
The Application of plasmas to
Chemical Processing Pergamon.
- 9 . BADDOUR R.F, IWASYK J. I.E.C. Process Design. Develop.
1962 - 1, 3, 169.
10. BADAREU E, STEFANESCU D, POPOVICI C.
Rev. Phys. Acad. Rep. Pop.
Roumanie. 1959 - 4, 5.
11. BADAREU E, STEFANESCU D, POPOVICI C.
Studi Si Caratarifiz Acad.
Rep. Pop. Roumanie. 1960 -
11, 557.
12. BAYER E. Gaz Chromatographie Elsevier.
13. BERTHELOT M. Compt. Rendus. Académie.
1868 - 67, 233.
- 14 . BERTHELOT M. Compt. Rendus. Académie.
1898 - 126, 566.
15. BERTHELOT M. Ann. Chim. Phys. 1899 - 16, 32.

16. BESOMBES VAILHE J. Bull. Soc. Chim. 1969 - 2,
462.
17. BOIS D'ENGHEIN A.P, VREBOSCH J, VAN TIGGELEN A.
Bull. Soc. Chim. 1968 - 6,
2315.
18. BORISOVA E.N, EREMIN E.N.
Russian Journal of Physica
Chem. 1962 -36, 6, 667.
19. BORISOVA E.N, EREMIN E.N.
Russian Journal of Physica
Chem. 1967 - 41, 1, 69.
20. BORISOVA E.N, EREMIN E.N.
Zh. fiz. Khim. 1962 - 36,
1261.
21. BROOKS J.D, HESP W.R, RIGBY D.
J. Appl. Chem. 1967, 17, 8,
225.
22. BUFF H, HOFFMANN A.W. Ann. der Chemie. 1860 - 113,
129.
23. COLLONGUES R, LEPRINCE RINGUET F.
Bull. Soc. Chim. 1962 - 4,
523.
24. COLLEAR A.B. Endeavour. 1967 - 26, 97, 9.
25. COCKERBERGS R.F, MATHIEU P.
Génie Chimique. 1963 - 6, 183.
26. C.N.R.S. La Chimie des Hautes Tempéra-
tures. 3^e Colloque National.
Dec. 1962.
27. DALTON H, HENRY W. Ann. Physik. 1797, 1799 -
2, 194, 200.
28. DEMIDOVITCH B, KISELEV V, LEGNEV N, NIKITINA V.
Zh. fiz. Khim. 1967 - 8, 1072.
29. DONNADIEU. Revue I. F. P. 1961 - 16, 952.
30. DONNET J, BOULAND J, JAEGER J.
C. R. 1963 - 256, 5341.

31. DONNET J, HUBER F, PEROL N, JAEGER J.
J. de Chim. Phys. 1963 -
60, 427.
32. DOW JAKOB.
Chem. Eng. Progress. 1951 -
47, 637.
33. DUFF R.E, BAUER S.H. J. Chem. Phys. 1962 - 36,
1754.
34. DRUYVESTEIN M.J, PENNING F.M.
Rev. Mod. Phys. 1940 - 12, 87.
35. EISENBERG B, BLISS H. Chem. Eng. Progress Symposium
1963 - 72, 3, 17.
36. EISENHUT O, CONARD R. Zeits fur elektrochemie. 1930
36, 654.
37. EGLOFF G, SCHAAD R.E, LOWRY C.D.
J. Chem. Phys. 1930 - 34,
1617.
38. FELDMANN K. Chemie. Ing. Techn. 1969 -
41, 4, 199.
39. FILED F.H, HEAD N. J. Amer. Chim. Soc. 1962 -
2, 118.
40. FREMANN M.P, SKRIVAN J.F.
Aiche Journal. 1962 - 8, 4,
450.
41. GALTIER F. Thèse Paris. 1968.
42. GEIB K.H, HARTECK P. Ber. 1933, 66 B, 1815.
43. GLADISCH. Hydrocarbon Processing.
1962 - 41, 6.
44. GOLDBERGER W.M, OXLEY J.H.
Aiche Journal. 1963 - 9, 6,
778.
45. GOODRIDGE F. J. Science. 1968 - 7, 44.
46. GRIFFITHS P.R, SCHUHMANN P.J, LIPPINCOTT E.R.
J. of. Chys. Chem. 1969 -
73, 8, 2532.

47. GULYAEV G.V, POLAK L.S, KOZLOV G.I.
Int. Chem.Eng. 1963 - 3, 4,
531.
48. HAPPEL J, KRAMER L. I.E.C. International. 1967 -
59, 1, 39.
49. HALLES I, PIMENTEL G. J. Ann. Chem. Soc. 1962 - 84,
2855.
50. HESP W.R, HALAZ I, GERLACH H.O.
J. App. Chem. 1967 - 17, 11,
306.
51. HESP W.R, RIGBY R. J. App. Chem. 1968 - 18, 11,
313.
52. IBBERSON J, THRING M.W.
I.E.C. International. 1969 -
61, 11, 49.
53. KASSEL R. J.A.C.S. 1932 - 54, 3949.
54. KAWAHARA Y. J. Phys. Chem. 1969 - 73, 6,
1648.
55. KROEPELIN H, WINTER E. Symposium on thermal proper-
ties. Mc Graw Hill. 1959.
56. KUNUGI T, TAMARA T, NAITO T.
Chem. Eng. Progress. 1961 -
57, 11.
57. LASETTRE N, FRANCIS S.A.
J. of. Chem. Phys. 1964 -
40, 5, 1208.
58. LEGOFF F, VUILLERMOZ B.
J. Chim. Phys. 1969 - 66,
3, 403.
59. LEGOFF F. J. Chim. Phys. 1968 - 67,
6, 883.
60. LEIBRAND R.J. Gas chromatography. 1967 - 5,
10, 518.
61. LEPRINCE P. Génie chimique. 1963 - 5, 137.

62. LEROUX P.J, MATHIEU P.M.
Chem. Eng. Progress. 1961 -
57, 11, 54.
63. MAKSIMOV Yu.V, YAMPOIL Skii Yu.P, LAVROVSKII K.P.
Izvestya Akademi Nauk SSSR
Khimicheskaya Semya. 1968 - 6,
6, 1206.
64. MIGUEL R, CHIROL M. Bull. Soc. Chim. 1962 - 1677.
65. MONDAIN MONVAL G. Thèse Paris 1966.
66. MOULIN J. Thèse Paris 1966.
67. MURGULESCU I.G, SCHNEIDER I.A.
Stud. Cercet. Chim. 1960 - 8,
367.
68. Mc DOWEL C.A, WARREN J.W.
Trans. Faraday. Soc. 1952 -
48, 1084.
69. Mc TAGGART. Plasma Chemistry in electrical discharges Elsevier
70. OTHMER D.F. Hydrocarbon Processing. 1965 -
44, 3.
71. PAPOULAR R. Phénomènes électriques dans les gaz (DUNOD).
72. PARISOT J. Rev. des Hautes Temp. et Refract. 1966 - 3, 1.
73. PAVLOV B.V, SHANTAROVITCH P.S.
Int. Chem. Eng. 1962 - 2,
3, 415.
74. PLOOSTER M, REED T. J. Chem. Phys. 1959 - 31, 66.
75. REBOUX J. Rev. Ing. et Techn. 1962-157,115.
1963-166,109.
76. REBOUX P. Les phénomènes de fluidisation (association française de fluidisation).
77. RONNEAU C, VREBOSCH F, Van TIGGELEN A.
Revue de l'I.F.P. 1968 - 2, 236.

78. SCHNEIDER I.A. Z. Physik.Chem. 1962 - 220.
79. SCHNEIDER I.A, MURGULESCU I.G.
 Z. Physik. Chem. 1961- 218.
80. SCHULZE R.A, DUPONT DE NEMOURS.
 Chem. and. Ind. 1968- 11,
 1539.
81. STOKES C.S. Adv. in Chem. Séries. 1969 -
 80, 390.
82. SULLIVAN J.O, WARNECK P.
 J. Phys. Chem. 1965 - 69, 1749.
83. TSENTSIPER A.B, EREMIN E.N, KOBOZEV N.I.
 Int. Chem. Eng. 1962 - 7, 412.
84. THORNTON. Adv in Chem. Series. 1969 -
 80, 372.
85. VON ENGEL A. Ionized gases Oxford
 Clarendon Press.
86. WARREN L. J. Chem. Phys. 2, 551.
87. WEIFFENBACH C.K, GRIFFITHS P.R, SCHUHMANN P.J,
 LIPPINCOTT E.R. J. of Phys. Chem. 1969 -
 73, 8, 2526.

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI

1, Quai Saint Bernard.Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE

Service des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336 25.25 et 325 12.21

P E R M I S D' I M P R I M E R

DOCTORAT : d'ETAT

THESE DE : ES - SCIENCES PHYSIQUES.....

NOM : AMOUROUX ...

Prénoms Jacques

1ère THESE : " ETUDE DES PROCEDES ET DES
MECANISMES DE PYROLYSE DU METHANE DANS UNE TORCHE
A PLASMA D'ARGON ET DANS UNE DECHARGE LUMINESCENTE.

.....
.....

2e THESE (Propositions faites par l'Université):

.....
.....

Vu et Approuvé

PARIS, le 22 Avril 1971

Le Président

de l'Université de Paris

A. Harpin

